Inhalt.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München, Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

Inhalt.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparata, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München, Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase[1]).

(Praxis und quantitative Anwendungen der Emaniermethode.)

I. Die praktische Durchführung der Messungen.

Von

K. E. Zimens.

(Mit 14 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 42.)

---

[1]) Darmstädter Habilitationsschrift (D 87).

Einleitung.

Die Zahl der Arbeiten, bei denen chemische Untersuchungen unter Verwendung radioaktiver Edelgase als Indikatoren durchgeführt wurden, ist bereits beträchtlich, wie aus dem Verzeichnis am Schluß dieser Abhandlung hervorgeht. Die überwiegende Mehrzahl dieser Arbeiten wurde von Schülern und Mitarbeitern von O. Hahn verfaßt, der als erster die Brauchbarkeit der Emanationen als Indikatoren erkannte und mit der sogenannten „Emaniermethode" chemische Untersuchungen durchführte. Einer weiteren Verbreitung dieser Methode stand nicht so sehr die Kostbarkeit der radioaktiven Substanzen hinderlich im Wege (die Kosten für die minimalen benötigten Mengen sind verschwindend gering), als vielmehr die Tatsache, daß das Arbeiten mit den radioaktiven Präparaten besonderer Erfahrungen und Arbeitsmethoden bedarf, die bisher nur sehr unvollständig und nicht im Zusammenhang dargestellt, zum Teil auch erst in letzter Zeit entwickelt worden sind. Hier liegt die erste Aufgabe der vorliegenden Arbeit: Sie soll in Teil I eine Arbeitsanleitung zur praktischen Durchführung der Versuche geben, und damit vielleicht zu einer größeren Verbreitung dieses nützlichen Forschungshilfsmittels beitragen. Dabei muß die Beschreibung der Versuche mit Actinon etwas eingehender geschehen, da derartige Messungen erstmalig durchgeführt wurden. Es sei betont, daß man für rein qualitative Messungen (vgl. das zweite Kapitel in Teil II) mit sehr einfachen Mitteln auskommt: Es genügt dafür zunächst das in dem Kapitel über die Herstellung der Präparate und das über die EV-Bestimmung mittels Kapselmessung sowie über das Strömungselektroskop Gesagte. Im Literaturverzeichnis findet man vielfach Arbeiten, in denen in sehr einfach durchzuführender Weise gemessen wurde. Hier mußten naturgemäß besonders und bewußt die Fehlerquellen betont und auch die zum Teil schwierigeren Verfahren für quantitative Auswertungen behandelt werden.

Im II. Teil dieser Arbeit wird einleitend versucht die grundsätzliche Frage zu beantworten: Worüber können aus dem EV Aussagen gewonnen werden? Anschließend daran wird zunächst einiges über

die Anwendung der Emaniermethode für das qualitative Erkennen von Vorgängen im Festkörper gesagt werden. Den Hauptteil bildet dann die Darstellung der Durchführung einer Analyse des EV zwecks Ermittlung der Oberflächengröße der untersuchten Präparate und der Diffusionskonstanten des Edelgases im Festkörper sowie der Temperaturabhängigkeit dieser Größen. Die verschiedenartigen Wege werden dabei an einigen Beispielen im einzelnen durchgerechnet. — In einem abschließenden III. Teil „Zur Deutung der Ergebnisse“ wird vor allem die Kennzeichnung der aus dem radioaktiven Rückstoß bestimmten Oberfläche behandelt werden.

Zu dem Verzeichnis der Abhandlungen am Schluß ist noch folgendes zu bemerken: Zu den Arbeiten, die sich der radioaktiven Edelgase als Indikatoren bei chemischen oder physikalischen Untersuchungen bedienen — wir wollen sie als Untersuchungen mit „Emanationsmethoden“ zusammenfassen — gehören auch die Anwendungen der Emanationen für Adsorptionsmessungen, Dichtebestimmungen, Durchlässigkeitsmessungen usw. Über diese wird hier mangels eigener Erfahrung nicht berichtet (einige kurze Bemerkungen finden sich in Teil III), die Arbeiten sind aber in dem Schrifttumsverzeichnis mitenthalten. Zu den Untersuchungen mittels der „Emaniermethode“ gehören nur diejenigen, bei denen das Emaniervermögen gemessen wird (oder werden könnte).

An Abkürzungen werden durchgehend benutzt:
Für Emaniervermögen: EV, in Formeln: ε,
für den Rückstoßanteil am EV: ε_R,
für den Diffusionsanteil am EV: ε_D,
für das EV von Thoron (*Rn*, *An*): EV(*Tn*), in Formeln: ε_{Tn},
Halbwertszeit: Hwz.,
Zerfallskonstante: λ.

Die Herstellung der Präparate.

Um den Bruchteil der Emanation, der aus einem Präparat entweichen kann, d. h. das Emaniervermögen[1]) der Substanz, in Ab-

[1]) In einer Reihe von Veröffentlichungen werden die im Elektroskop in willkürlichen Einheiten (vgl. Anm. 1, S. 10) gemessenen Emanationsaktivitäten als EV bezeichnet. Das sollte im Interesse der Sauberkeit der Begriffe vermieden werden; das EV ist ein eindeutig definierter Begriff, eine mathematisch festgelegte Größe. Auch die Bezeichnung „absolutes EV“ (im Gegensatz zu den willkürlichen Aktivitäten) sollte vermieden werden. Sie ist überflüssig, da es kein „relatives EV“ gibt.

hängigkeit von Vorbehandlung, Temperatur usw. zu messen, ist es zunächst notwendig, eine radioaktive Atomart, die bei ihrem Zerfall eine Emanation liefert, in die zu untersuchende Substanz einzubauen.

1. Der Einbau der radioaktiven Atomart.

Die Indizierung erfolgt am einfachsten bei der Herstellung der zu untersuchenden Substanz, etwa durch Zugabe der radioaktiven Komponente zu den Lösungen vor der Fällung oder vor dem Auskristallisieren. Die Verteilung des Radioelementes hängt von der Mischbarkeit mit der indizierten Substanz ab. Völlig homogen ist sie nur bei Einbau von isotopen Atomarten, also etwa von *RdTh* in Thoriumverbindungen[1]). Eine derartig homogene Verteilung wie zwischen Isotopen ist aber nach allen bisherigen Erfahrungen für eine einwandfreie Auswertung des EV nicht erforderlich[2]). Zunächst einmal ist die Verteilung hinreichend gleichmäßig bei einer Mischkristallbildung wie etwa zwischen *Ba*- und *Ra*-Salzen. Damit wäre aber eine Indizierung immer noch auf einen kleinen Kreis von Verbindungen beschränkt, da als Muttersubstanzen für die drei Emanationen Radon, Thoron und Actinon zum Einbau nur in Frage kommen:

ThX, *AcX*, *Ra*: Radium-Isotope,
RdTh, *RdAc*: Thorium-Isotope und
Ac: Actinium.

Wesentlich erweitert wird der Kreis der indizierbaren Verbindungen durch folgende Möglichkeiten. Bei Fällung von Hydroxyden wird *RdTh* (ebenso *RdAc* und auch *Ac*) mit ausgefällt und in dem meist oberflächenreichen Niederschlag hinreichend gleichmäßig verteilt. In anderen Fällen, so z. B. bei der Herstellung von SiO_2, kann durch schwach alkalische Reaktion der Lösung das *RdTh* nachträglich oder gleichzeitig auf dem ausgefällten SiO_2 niedergeschlagen werden. Ganz allgemein wird eine gleichmäßige Indizierung oberflächenreicher Niederschläge mit *RdTh*, *RdAc* oder *Ac* möglich sein, wenn die Möglichkeit besteht, die Lösung während der Fällung oder

---

[1]) Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die unmittelbare Muttersubstanz der Thoremanation das aus dem *RdTh* gebildete *ThX* ist. Dieses könnte, auch wenn das *RdTh* homogen verteilt ist, unter Umständen einmal vom Gitter ausgeschieden werden und dadurch, da es relativ langlebig ist (Hwz. = 3·64 Tage) eine ungleichmäßige Verteilung der Zentren, an denen Thoron entsteht, verursachen. Experimentell wurde derartiges bisher nicht geprüft.

[2]) Vgl. auch (60) S. 181. Die in Klammern gesetzten Zahlen verweisen auf das Schrifttumsverzeichnis am Schluß dieser Abhandlung.

auch nachträglich schwach alkalisch zu machen. Auch mit *Ra* (*ThX*, *AcX*) lassen sich Hydroxydniederschläge indizieren durch Fällung mit Ammoncarbonat[1]), doch wird man dafür im allgemeinen natürlich *RdTh* wählen. Ein *AgJ* konnte in ähnlicher Weise mit *ThX* und *AcX* indiziert werden: Die schwach salpetersaure $AgNO_3$-Lösung, die das *ThX* und *AcX* enthielt, wurde in überschüssige *KJ*-Lösung gegeben, die zudem 3 Tropfen einer $^1/_{10}$ mol. Na_2SO_4-Lösung enthielt. Von der angebotenen Menge der Aktivität waren etwa 60% im Niederschlag enthalten, das EV lag zwischen 1 und 2% und die Erhitzungskurven zeigten in allem ein normales Verhalten (vgl. Abb. 14, S. 47).

Das Radioelement braucht nicht unbedingt bei der Herstellung eingebaut zu werden. Auch die nachträgliche Indizierung bereits vorliegender Verbindungen gelingt, wie schon das obige Beispiel des SiO_2 zeigt. So ergab sich (40), daß z. B. ein $BaCO_3$-Pulver durch Schütteln in einer wässerigen *ThX*-Lösung, offenbar durch Adsorption und schnelle Umkristallisation, nach 10 Minuten 35% und nach 2 Stunden 67% der angebotenen *ThX*-Menge eingebaut hatte. Dieses $BaCO_3$ lieferte völlig identische Erhitzungskurven mit den bei der Fällung indizierten Präparaten; sein EV war allerdings mit 5% etwas höher als normal. Bei Herstellung von *Th*- und *Fe*-Hydroxydgelen war das EV unabhängig davon, ob das *RdTh* vor der Herstellung oder erst nachträglich zugesetzt wurde (11). Bei hochporösen Systemen könnte man an eine Durchtränkung mit einer die Aktivität enthaltenden Lösung denken.

Carbonate, Oxalate, Sulfate usw., d. h. alle Verbindungen mit Anionen, deren Radiumsalze schwer löslich sind, werden sich, auch wenn keine Fähigkeit zur Mischkristallbildung vorhanden ist, mit einiger Mühe mittels *Ra* (*ThX*, *AcX*) infolge Adsorption indizieren lassen[2]). Bei oberflächenarmen Niederschlägen ist allerdings immer, wenn die Indizierung nur infolge von Adsorption und nicht infolge einer Mischkristallbildung erfolgt, für quantitative Auswertungen des EV Vorsicht geboten. Man sollte dann immer versuchen, die Gleichmäßigkeit der Verteilung über das Korn zu prüfen (siehe unten).

---

[1]) Vgl. O. Hahn und J. Heidenhain, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 284. O. Hahn, O. Erbacher und N. Feichtingen, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2014 und (4). Ferner: J. Kurbatov, J. physic. Chem. **36** (1932) 1241, Über die Adsorption von *ThX* an Eisenhydroxyden bei verschiedenem p_H.

[2]) Vgl. dazu die „Fällungs- und Adsorptionssätze“ von O. Hahn, z. B. Z. anorg. allg. Chem. **43** (1930) 871 oder Handbuch der Physik XXII, 1. Teil (1933). S. 311 ff.

In Fällen, bei denen eine Indizierung weder auf Grund von Mischkristallbildung noch infolge von Adsorption möglich ist, kann sie unter Umständen gelingen durch chemische Umsetzung einer indizierten Verbindung in die gewünschte unter Bedingungen, bei denen eine Entmischung vermieden wird. So konnte z. B. JAGITSCH (70) ThX in PbJ_2 einbauen durch Umsetzung von Bleinitrat (das zusammen mit ThX auskristallisiert) in einem mit CH_3J gesättigten CO_2-Strom etwas unterhalb 200°. Oxyde lassen sich so aus Hydroxyden oder Carbonaten, Oxalaten usw. herstellen, z. B. ZnO aus Zn-Oxalat (28).

Über den Einbau von Ra und Isotopen in Gläser liegen die Erfahrungen von HAHN und MÜLLER (8) (9) und von HECKTER (19) vor. Es konnten durch Zusammenschmelzen der Glasbestandteile unter Zusatz weniger Milligramm $Ba(+Ra)$-Carbonat und Verrühren der dünnflüssigen Schmelze emanierende Gläser hergestellt werden. Auch ein Jenaer Glas ließ sich so indizieren.

Bei Zeolithen gelang eine Indizierung durch Austausch des Alkalimetalls gegen radiumhaltiges Barium (9).

Auch Metalle konnten indiziert werden. WERNER stellte z. B. $Ba-Zn$-Legierungen mit 8% und weniger Ba durch Schmelzflußelektrolyse her, wobei das Barium etwas ThX enthielt (14). Bildet das Grundmetall mit dem Barium eine intermediäre Phase oder wird es in fester Lösung aufgenommen, so wird die radioaktive Komponente homogen verteilt sein. WERNER konnte auch eine Indizierung ohne Ba-Zusatz durchführen (21). Dazu wurde das ThX auf die Oberfläche des Metalls durch Auftrocknen der ThX-Lösung oder in ähnlicher Weise aufgebracht und dann das Metall einige Zeit auf möglichst hohe Temperatur in Wasserstoff erhitzt. Dabei hat das ThX Gelegenheit in das Metall hineinzudiffundieren. Zur Entfernung des gelösten Wasserstoffs wird anschließend im Vakuum geglüht. Auf diese Weise konnten die Metalle Cu, Ag, Au, Pb, Tl, Mo, Fe, Al und Zn mit ThX indiziert werden. SEITH und KÜPFERLE (44) stellten nach dem gleichen Verfahren weiterhin indizierte $Au-Cu$-Legierungen und einen Nickelstahl her. Da bei einer Temperaturbehandlung der Metalle unter Umständen eine Ausscheidung der aktiven Komponente erfolgen kann, sollte eine Prüfung der Gleichmäßigkeit der Verteilung mittels Radiographien (siehe unten) auch nach der Vorbehandlung erfolgen.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß es unter Umständen schon gelingt nur dadurch, daß das zu untersuchende Präparat mit einer hochemanierenden Substanz innig vermischt und das EV der

Mischung gemessen wird, gewisse Erkenntnisse zu gewinnen. Z. B. kann man die für verschiedene Substanzen unterschiedliche Bremswirkung auf die Rückstoßatome untersuchen (54), oder kann zu Aussagen über die Permeabilität poröser Systeme kommen (vgl. Teil III).

2. Prüfung auf gleichmäßige Verteilung der radioaktiven Komponente.

Eine experimentelle Prüfung, ob die Verteilung homogen ist oder das Radioelement nur oberflächlich den Körnern anhaftet, wird von Jagitsch (70) mittels der Temperaturabhängigkeit des EV vorgenommen. Bei homogener Verteilung zeigt das Diffusions-EV einen exponentiellen Anstieg mit $e^{-1/T}$[1]. Im gegenteiligen Falle soll nach Jagitsch das ε_D proportional mit $\sqrt{T}$ ansteigen, was durch die Annahme gedeutet wird, daß nur Porendiffusion und keine Gitterdiffusion stattfindet. Nun ist aber schon bei Zimmertemperatur die Diffusion im Gasraum (in den Poren) so schnell ($D > 10^{-2}$ cm²/sec), daß, wenn nicht sehr große Körner mit Durchmessern >1 cm vorliegen, alle Tn-Atome innerhalb ihrer Lebenszeit entweichen und gemessen werden können. Ein weiterer Anstieg ist also im allgemeinen nicht zu erwarten. Zu bedenken ist auch, daß der Rückstoß, den die Emanationsatome beim Entstehen erhalten, zu einer Homogenisierung (innerhalb kleiner Bereiche) beiträgt (vgl. auch Teil III). Hiernach erscheint es leider kaum möglich, aus der Temperaturabhängigkeit Schlußfolgerungen auf die Verteilung der radioaktiven Komponente zu ziehen.

Andere Möglichkeiten, die Verteilung zu prüfen, sind bisher nur sehr begrenzt vorhanden. Bei relativ großen Kristallen lassen sich Radiographien durch Auflegen auf einen Film — unter Umständen nach Anschliff der Kristalle — herstellen[2]. Die dabei erhaltenen Abbildungen geben ein sehr anschauliches Bild von der Verteilung der strahlenden Substanz. Besonders schön läßt sich die Homogenität in dieser Weise bei Metallen prüfen (14) (18). In anderen Fällen könnte man an eine sukzessive Auflösung der Kristalle und Messung der jeweils abgelösten und verbleibenden Aktivität denken. Doch sind solche Versuche wohl auch nur mit größeren Kristallen möglich und noch nicht durchgeführt worden. Bei Mischkristallsystemen kann der „Verteilungsfaktor" bestimmt und so festgestellt werden, ob es sich um ein „Anreicherungs"- oder ein „Abreicherungssystem" handelt[3].

---

[1]) Vgl. (60) S. 204ff. [2]) Vgl. O. Hahn, H. Käding und R. Mumbrauer, Z. Kristallogr. 87 (1934) 387 oder K. Huber, Helv. chim. Acta 23 (1940) 302.
[3]) Vgl (40) S. 244. Dort weitere Literatur.

Systematische Untersuchungen darüber, wieweit sich eine für einwandfreie Auswertung des EV hinreichend gleichmäßige Verteilung der radioaktiven Komponente erzielen läßt in Substanzen, mit denen keine Mischbarkeit vorhanden ist, fehlen bisher. Die geschilderten Beispiele lassen aber erkennen, daß für eine große Zahl von Verbindungen sich eine ausreichend gleichmäßige Verteilung ohne Zweifel erreichen läßt.

Im folgenden sollen einige praktische Hinweise für die Abtrennung von *ThX*, *RdAc* und *AcX*, sowie für die benötigten Mengen der Radioelemente gegeben werden.

3. Einbau von *RdTh* (Hwz. 1·9 Jahre).

RdTh wird die zumeist zur Verfügung stehende radioaktive Atomart sein[1]). Die für die Indizierung benötigten *RdTh*-Mengen hängen natürlich von der Meßanordnung ab. Die folgenden Angaben gelten immer für eine Messung in dem S. 13 beschriebenen β-Elektroskop bzw. in dem S. 26 beschriebenen α-Strömungselektroskop mit einem Ionisationsraum von etwa 50 cm^3 Inhalt. Sie können damit als Anhalt auch für andere Meßanordnungen dienen. Für die Herstellung von 1 g Substanz hat sich ein Einbau von etwa 0·05 „mg" (Radiumäquivalente, gemessen durch 5 mm Blei) als günstig erwiesen. Dies gilt natürlich für den Fall, daß praktisch die gesamte Aktivität bei der Herstellung eingebaut wird. Gewichtsmäßig ist 1 „mg" $= 1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$ mg (vgl. S. 10, Anm. 2).

4. Gewinnung und Einbau von *ThX* (Hwz. 3·64 Tage).

Infolge seiner kurzen Halbwertszeit muß *ThX* vor jedesmaliger Verwendung erst aus seiner Muttersubstanz *RdTh* abgetrennt werden. Die Trennung kann nach O. Erbacher[2]) in der Weise durchgeführt werden, daß das *RdTh* zusammen mit *Fe* oder *Th* als Hydroxyd gefällt wird, wobei das *ThX* in Lösung bleibt. Man verfährt dabei am besten folgendermaßen:

In die schwach salzsaure *Fe*- oder *Th*-Lösung wird in der Wärme vorsichtig gasförmiges NH_3 eingeleitet. Ein Überschuß ist zu vermeiden, um eine Aufnahme von CO_2 aus der Luft zu verhindern, da bei Anwesenheit von Carbonat-Ionen das *ThX* mit ausfällt. Der zusammengeflockte Hydroxydniederschlag wird — am besten durch ein kleines Glasfilter, das immer wieder für den gleichen Zweck benutzt wird — dekantiert und ein- oder zweimal mit Wasser nachgespült. Die wenigen auf das Filter gelangten Hydroxydflocken werden mit einigen Tropfen *HCl* gelöst und zurückgespült. Diese *HCl*-Menge genügt, um den ganzen Niederschlag nach einigem Stehen wieder aufzulösen. Das Filtrat enthält das *ThX* und Ammonsalze; wenn

---

[1]) *RdTh* kann von der Auer-Gesellschaft Berlin, gebunden an etwas *Fe* oder *Th*, zum Preis von 100 bis 120 RM. je „mg" bezogen werden. [2]) O. Erbacher, Angew. Chem. **54** (1941) 485.

diese stören, können sie abgeraucht werden. Damit ist aber immer ein gewisser Verlust an *ThX* verbunden, da sich dieses von der Trockne nur schwer wieder restlos in Lösung bringen läßt (am besten mit einem Tropfen Säure). Bei einmaliger Fällung erhält man etwa 50 bis 70% des *ThX* im Filtrat. Durch wiederholte Abtrennung kann praktisch alles vorhandene *ThX* gewonnen werden. Eine praktisch vollständige Abtrennung des vorhandenen *ThX* bei einmaliger Fällung erhält man, wenn vor der Ausfällung 1 mg eines löslichen *Ba*-Salzes zur Lösung zugesetzt wird. Dies kann immer dann geschehen, wenn die Anwesenheit von *Ba*-Ionen in der *ThX*-Lösung nicht stört, also z. B. dann, wenn eine Bariumverbindung mit *ThX* indiziert werden soll. Bis zu erneuter Abtrennung muß die Nachbildung des *ThX* aus dem *RdTh* abgewartet werden (nach 7 Tagen etwa 75%, nach 14 Tagen etwa 95% der Gleichgewichtsmenge vorhanden).

Zur Messung der abgetrennten Menge *ThX* müßte etwa 3 Tage gewartet werden, da das im Hydroxydniederschlag verbleibende *ThB* (Hwz. 10·6 Stunden) sich erst nachbilden muß[1]). Um diese Zeit, während der ja vom *ThX* schon wieder die Hälfte verloren ginge, abzukürzen, kann aus zwei in bestimmtem Zeitabstand gemessenen Aktivitäten während des *ThB*-Anstieges die Gleichgewichtsaktivität des *ThX* in folgender Weise errechnet werden: Die (experimentell nicht genau definierte) Zeit der Abtrennung (τ) errechnet sich aus:

$$\tau = \frac{2{\cdot}3}{\lambda_{II} - \lambda_I} \cdot \log \frac{\beta - A_2/A_1}{\alpha - A_2/A_1}. \tag{1}$$

Dabei ist:

λ_I = Zerfallskonstante der Muttersubstanz (z. B. *ThX*),

λ_{II} = Zerfallskonstante der Tochtersubstanz (z. B. *ThB*),

A_1 und A_2: die zur Zeit t_1 bzw. t_2 gemessenen Aktivitäten,

$\alpha = e^{-\lambda_I \Delta t}$: Bruchteil, auf den die Muttersubstanz in der Zeit t_1 bis $t_2 = \Delta t$ abnimmt. Dieser ist aus der logarithmischen Zerfallskurve direkt abzulesen (für *ThX* und $\Delta t = 3{\cdot}6$ Tage ist z. B. $\alpha = 0{\cdot}5$).

$\beta = e^{-\lambda_{II} \Delta t}$: wie α, nur für die Tochtersubstanz.

Für den speziellen Fall der Nachbildung von *ThB* aus *ThX* gilt:

$$\tau = 40{\cdot}0 \cdot \log \frac{\beta - A_2/A_1}{\alpha - A_2/A_1} \text{ Stunden}. \tag{1a}$$

Mit Hilfe von τ kann nun aus den logarithmischen Zerfallskurven der beiden Atomarten abgelesen werden:

$\gamma = e^{-\lambda_I(\Delta t + \tau)}$: der Bruchteil, auf den die Muttersubstanz in der Zeit $\Delta t + \tau$ abfällt, und ebenso

$\delta = e^{-\lambda_{II}(\Delta t + \tau)}$: für die Tochtersubstanz.

---

[1]) Die gemessene γ-Aktivität des *ThX* rührt von den Folgeprodukten des *ThB*, den γ-strahlenden *ThC* und *ThC''* her.

Damit folgt die Gleichgewichtsaktivität (A_0) des abgetrennten *ThX* zur Zeit der Abtrennung ($t_1 - \tau$) zu:

$$A_0 = \frac{A_2}{\gamma - \vartheta} \tag{2}$$

und ist damit auch zu jedem anderen Zeitpunkt bekannt. Ist das γ-Elektroskop mittels *Ra*-Standard geeicht, so kann die Aktivität[1]) A_0 in „mg" umgerechnet werden.

Die von *ThX* einzubauenden Mengen sind natürlich die gleichen wie beim Einbau von *RdTh*. Da *ThX* aber schnell abfällt, wird man, um etwas länger messen zu können, eher etwas mehr, d. h. soviel einbauen, daß die anfängliche Aktivität bei kleinster Einwaage den größtmöglichen, noch meßbaren Wert hat. Ein Einbau von 1 „mg" ist nicht ungewöhnlich. 1 „mg" *ThX* sind gewichtsmäßig etwa $0{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ mg[2]).

5. Einbau von *Ra* (Hwz. 1590 Jahre).

Von Radium[3]) werden zu EV-Versuchen ebenfalls nur äußerst kleine Mengen benötigt. Bei Messung des Radons in der S. 17 beschriebenen 2-Liter-Ionisationskammer genügt für 1 g Substanz der Einbau von $^1/_{1000}$ mg, um bei einer Einwaage von etwa 100 mg (bei eingestelltem Gleichgewicht zwischen *Ra* und *Rn*) Aktivitäten (bzw. Meßzeiten[1])) zu erhalten von

1670	(6 Sekunden)	bei einem EV von etwa 100%
167	(1 Minute)	„ „ „ „ „ 10%
16·7	(10 Minuten)	„ „ „ „ „ 1%.

[1]) Die „Aktivität" A eines radioaktiven Präparates wird zumeist in willkürlichen Einheiten angegeben. Sehr bequem ist es, A zu berechnen aus: $A = \frac{10000}{t} - i$, wobei t die Zeit in Sekunden ist, die der Elektroskopfaden braucht, um über 10 Skalenteile abzufallen. i = „Isolation" oder „natürlicher Abfall" des Elektroskopes. Bei Messungen nach der „Differentialmethode" (J. A. Priebsch, Radinger und Dymek, Gerlachs Beitr. Geophysik **50** (1937) 55), ebenso bei Messungen mittels Fadenelektrometer (37) oder Elektrometerröhre (69) wird der natürliche Abfall einfach kompensiert.

[2]) Mit 1 mg *Ra* sind äquivalent:

$$\frac{\lambda_{Ra}}{\lambda_{ThX}} \cdot F = \frac{1{\cdot}38 \cdot 10^{-11}}{2{\cdot}20 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{92{\cdot}4}{100} = 0{\cdot}58 \cdot 10^{-5} \text{ mg } ThX.$$

$F = 92{\cdot}4/100$ = Verhältnis zwischen der Durchdringbarkeit der γ-Strahlen des *RaC* und des *ThC''* in Blei.

[3]) 1 mg *Ra* ($\sim$ 1·7 mg $RaBr_2$) liefert die Auer-Gesellschaft, Berlin, zum Preis von etwa 125 RM.

6. Gewinnung und Einbau von *AcX* (Hwz. 11·2 d), *RdAc* (Hwz. 19·8 d) und *Ac* (Hwz. 13 a).

Da in der *Ac*-Reihe auch das *RdAc* relativ kurzlebig ist, kann als ständige Quelle nur ein *Ac*-Präparat dienen[1]). Bei Indizierung von Hydroxyden usw. wird man an Stelle von *RdAc* lieber *Ac* selbst verwenden, da dieses sich zumeist ebenso gleichmäßig verteilt einbauen läßt, und andererseits die *Ac*-Aktivität während der Versuche nicht abfällt. Will man *AcX* einbauen, so muß man dieses von *Ac* abtrennen. Dafür wurde folgendes Verfahren erprobt und als zweckmäßig gefunden[2]):

Wird eine ganz schwach saure Lösung von *Ac* mit Folgeprodukten, die etwas *La*-Salz als Träger für das *Ac* enthält, mit Oxalsäure versetzt, so wird das *Ac* und *RdAc* vollständig gefällt, während das *AcX* teilweise im Filtrat verbleibt[3]). Bei der praktischen Ausführung wurde der *Ac*-Lösung (etwa 50 cm³) 30 mg $La(NO_3)_3$ zugefügt, ferner 3 Tropfen Methylorange. Dann wurde frisch hergestelltes *KOH* vorsichtig soweit zugeführt, bis der Indikator eben nach Gelb umschlug ($p_H \approx 3$). Aus dieser noch klaren Lösung wurden in der Kälte mittels Oxalsäure die Oxalate gefällt. Weitere Behandlung wie bei der Abtrennung von *ThX* (S. 8). Wird mit gasförmigem NH_3 neutralisiert und statt mit Oxalsäure mit Ammoniumoxalat im Überschuß gefällt, so hat man auch das *RdAc* im Filtrat.

Durch Wiederholung der Fällung kann die Ausbeute natürlich vergrößert werden. Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen *Ac* und seinen Folgeprodukten (etwa 100 Tage) zeigte der Oxalatniederschlag die ursprüngliche Aktivität, ein Verlust an *Ac* tritt also nicht ein. Diese „Oxalattrennung" besitzt gegenüber den bisher angewandten[4]) unter anderen die Vorteile, daß man sehr einfach sowohl *AcX* für sich, wie *AcX* + *RdAc* vom *Ac* trennen kann,

---

[1]) *Ac* muß aus einem einige Jahre alten *Pa*-Präparat gewonnen werden.

[2]) Der Versuch, das *AcX* in gleicher Weise wie das *ThX* durch eine Hydroxydfällung abzutrennen, scheitert, oder wird zumindest sehr erschwert dadurch, daß dabei zwar das *RdAc* quantitativ ausfällt, nicht aber das *Ac*. Vgl. O. Hahn und M. Rothenbach, Physik. Z. **14** (1913) 409.

[3]) Löslichkeiten: *Ba*-Oxalat in H_2O bei 15°: 74 mg/Liter, in schwach saurer Lösung sehr viel löslicher. *Ra*(*AcX*)-Oxalat ist sicher noch leichter löslich als *Ba*-Oxalat. *La*, das in seinem chemischen Verhalten dem *Ac* am nächsten kommt, ist als Oxalat in H_2O bei 25° zu 2·1 mg/Liter löslich; in 0·1 norm. *HCl* lösen sich 208 mg. *Ac*-Oxalat ist wahrscheinlich etwas leichter löslich als *La*-Oxalat. Vgl. L. A. Sarver und P. H. M. P. Brinton, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 943.

[4]) O. Hahn, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 1605. Physik. Z. **7** (1906) 855 und O. Hahn und M. Rothenbach, Physik. Z. **14** (1913) 410 (Fällung von *RdAc* zusammen mit *Zr* durch $Na_2S_2O_3$). McCoy und Leman, Physik. Z. **14** (1913) 1280 (Fällung von *RdAc* zusammen mit *Th* durch H_2O_2).

und daß die *Ac*-Quelle (wie bei der *RdTh—ThX*-Trennung) einfach durch Auflösen des Oxalatniederschlages in Säure wieder in den Ausgangszustand zurückgeführt werden kann, also eine fortlaufend wiederholte Abtrennung, ohne größere chemische Operationen, möglich ist.

Bei Indizierung mit *AcX*, *RdAc* oder *Ac* hat sich ein Einbau von etwa 0·005 „mg“[1]) in 1 g Substanz als praktisch erwiesen. Gewichtsmäßig sind 1 „mg“ rund $1 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ mg *AcX*.

7. Gleichzeitiger Einbau zweier Atomarten.

Wie im II. Teil noch im einzelnen dargelegt wird, ist es zur Klärung bestimmter Fragen notwendig, das EV gleichzeitig mit zwei Emanationen zu messen. Dies kann natürlich dadurch erreicht werden, daß man versucht, das Präparat unter völlig gleichen Bedingungen zweimal, einmal z. B. mit *Tn*, einmal mit *An* indiziert herzustellen. Abgesehen davon, daß bei Substanzen mit aktiver Ausbildungsform, d. h. mit starken Fehlbauzuständen eine wiederholte Herstellung gleichartiger Präparate häufig sehr schwierig oder gar unmöglich ist, gelingt es, auch bei gleichzeitigem Einbau die Emanationen auf Grund ihrer verschiedenen Halbwertszeiten getrennt zu messen. Man wird daher den letzteren Weg oft vorziehen. Beim gleichzeitigen Einbau zweier Atomarten wird man kombinieren:

Für Verbindungen, die *Ra*-ähnliche Elemente enthalten (vor allem 2. Gruppe des Period. Syst.): *ThX* und *Ra* oder *AcX*.

Für Verbindungen, die *Ac*- oder *Th*-ähnliche Elemente enthalten (vor allem 3. und 4. Gruppe des Period. Syst. und Übergangselemente): *RdTh* und *Ac* oder *RdAc*.

Für die Mengenverhältnisse gelten die gleichen Angaben wie beim Einbau der einzelnen Radioelemente.

Die Bestimmung des Emaniervermögens.

Die Bestimmung des EV kann erfolgen einerseits auf Grund von β- oder γ-Messungen des aktiven Niederschlages, andererseits durch direkte Messung der α-Aktivität der Emanationen. Während

[1]) Da die γ-Strahlen von $AcC + AcC''$ sehr viel weicher sind als die der Folgeprodukte des *Ra* oder *RdTh*, wird die *Ac*-Aktivität besser durch eine dünnere Bleiwand gemessen. So zeigte z. B. ein *Ac*-Präparat im Vergleich mit einem *Ra*-Standard durch 3 mm Blei gemessen eine Aktivität entsprechend 0·0255 „mg“, durch 5 mm Blei gemessen aber nur 0·0143 „mg“. Der Einheitlichkeit halber werden hier aber alle „mg“-Werte in *Ra*-Äquivalenten durch 5 mm Blei gemessen angegeben.

im ersten Fall die Methode für alle drei Emanationen die gleiche ist, hängt bei den α-Messungen die Ausführung naturgemäß von der Lebensdauer der angewandten Emanation ab.

1. EV-Bestimmung mittelst β- oder γ-Messung.

a) β-Kapselmessung.

Es sei zunächst die am häufigsten verwendete „Kapselmessung" beschrieben, bei der die durchdringenden β-Strahlen des aktiven Niederschlages (also vor allem der C- und C''-Körper) gemessen werden. Der einfache Grundgedanke ist der: Wird einmal nur die Aktivität des aktiven Niederschlages der innerhalb der Substanz zerfallenden Emanation ($A_{\text{Anf.}}$), zum zweiten die Aktivität des aktiven Niederschlages der gesamten vorhandenen Emanationsmenge ($A_{\text{End.}}$) gemessen, so ergibt sich das EV definitionsgemäß aus:

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{End.}} - A_{\text{Anf.}}}{A_{\text{End.}}}. \tag{3}$$

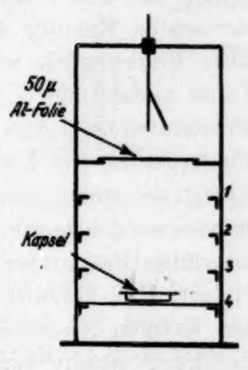


Abb. 1. β-Elektroskop.

Diese Bestimmungsart wurde zuerst von Hahn und Graue (2) (11) angewendet. Die β-Messung erfolgt in einem „β-Elektroskop", wie es als Beispiel Abb. 1 darstellt. Das Volumen des Ionisationsraumes beträgt bei dem dargestellten Elektroskop rund 2000 cm³. Der Durchmesser der 50 μ starken Al-Folie, die den Ionisationsraum nach unten abschließt, ist 12 cm, der Abstand von der Folie bis zur „Stellung 1" (siehe Abbildung) 12 mm. Je nach Stärke des Präparates wird die Stellung variiert. Die Konstanz des Elektroskops wird von Zeit zu Zeit mit einem Standardpräparat[1]) geprüft.

Die vorher in einem Luftstrom aufbewahrte Substanz (siehe unten) wird zur Messung in eine flache Kapsel gleichmäßig verteilt eingefüllt, die Kapsel mit einer Al-Folie verschlossen und die Aktivität sofort gemessen ($A_{\text{Anf.}}$). Die vorher nach außen entweichende Emanation bildet sich jetzt im Innern der Kapsel nach und ist bei Radon nach 30 Tagen, bei Thoron nach 4 Tagen und bei Actinon nach 4 Stunden mit dem aktiven Niederschlag im Gleichgewicht. Die zweite Messung nach dieser Zeit gibt also die Gesamtaktivität ($A_{\text{End.}}$).

---

[1]) Z. B. Uranpecherz, das in einer Kapsel gleichmäßig ausgebreitet und durch eine dünne Kollodiumhaut fixiert wird.

b) Fehlerquellen.

Die an sich sehr einfache Methode besitzt eine Anzahl von Fehlerquellen, die bei Nichtbeachtung leicht zu falschen Ergebnissen führen.

1. Es darf, entsprechend Gleichung (3), bei der Anfangsmessung weder die aus dem Präparat entweichende Emanation noch deren aktiver Niederschlag mitgemessen werden. Steht das Präparat nun vor dem Verschließen der Kapsel zwar offen, aber in unbewegter Luft (z. B. in einem Exsiccator), so wird sich über dem Präparat eine Emanationswolke bilden, aus der sich beim Zerfallen der Atome ein „Regen" von aktivem Niederschlag auf das Präparat absetzt. Da zunächst immer mit einer gewissen Menge von aktivem Niederschlag auf dem Präparat zu rechnen ist, müssen die Präparate vor der ersten Messung solange in einem Luftstrom[1]) stehen, bis sicher aller ursprünglich vorhandener aktiver Niederschlag zerfallen ist. Diese Gefahr des „Regens", die natürlich bei hochemanierenden Präparaten besonders groß ist, ist die wesentlichste und unangenehmste Fehlerquelle. Die Notwendigkeit, das Präparat erst längere Zeit im Luftstrom stehen lassen zu müssen, verhindert oder erschwert zum mindesten die Anwendung bei feuchtigkeitsempfindlichen oder leicht alternden Präparaten, deren EV während des Abströmens sich verändert. Ein Versuch, bei in unbewegter Luft stehendem Präparat den aktiven Niederschlag durch eine dicht über dem Präparat befindliche, negativ aufgeladenen Platte zu sammeln, führte zu nicht voll befriedigenden Ergebnissen. Bei Nichtbeachtung des „Regens" wird das nach Gleichung (3) errechnete EV zu klein.

2. Eine weitere Fehlerquelle kann darin liegen, daß die β-Strahlen durch Absorption geschwächt werden, so daß $A_{\text{Anf.}}$ und $A_{\text{End.}}$ um den gleichen Betrag zu klein gemessen werden, wodurch das errechnete EV zu groß wird. Um eine Absorption möglichst zu vermeiden, ist einerseits die Schichtdicke des Präparates so dünn wie möglich zu machen, andererseits werden die weichen β-Strahlen durch zwischengeschaltete *Al*-Folien ausgeblendet. Wird die Kapsel mit einer 50 μ-*Al*-Folie verschlossen (siehe unten), so sollte außer der 50 μ-Folie im Elektroskop noch eine 100 μ-Folie eingeschoben werden, so daß zusammen mindestens 200 μ Aluminium zwischen Präparat und Ionisationsraum liegen. Hinsichtlich Absorption ist die Messung mittels γ-Strahlung natürlich am vorteilhaftesten.

---

[1]) Z. B. in der Nähe des Abzugloches eines Tag und Nacht laufenden Abzuges.

3. Wird der aktive Niederschlag, der sich nach Verschließen der Kapsel bildet und sich auch an Wänden und Decke absetzt, relativ günstiger gemessen als der aktive Niederschlag bei der ersten Messung, so wird die Endaktivität und damit auch das EV zu groß. In dieser Beziehung waren die ursprünglich verwendeten Kapseln ungünstig. Sie besaßen einen Durchmesser von 6 cm und eine Höhe von 0·3 cm und mehr. Es wurden daher kleinere Aluminiumkapseln eingeführt (39) mit einem Durchmesser von 3 cm und einer Höhe von 2 mm. Diese werden mit einer 50 μ-Folie, die etwas über den Rand hinausreicht, bedeckt und mittels einer kleinen Vorrichtung (siehe Abb. 2) ringsum von unten mit Klebwachs verschlossen.



Abb. 2. Vorrichtung zum Verschließen der Kapseln.

4. Bei *An*-Messungen bildet sich nach Herausnahme der Kapsel aus dem Luftstrom (siehe oben) der aktive Niederschlag mit einer Halbwertszeit von 36 Minuten nach, und die Anfangsmessung muß daher außerordentlich schnell geschehen. Man kann z. B. so arbeiten, daß die 50 μ-Folie nur auf die Kapsel gelegt und die Aktivität im bereits vorher aufgeladenen Elektroskop über nur wenige Teilstriche gemessen wird. Man kann so erreichen, daß die erste Messung etwa 1 Minute nach Entfernung aus dem Luftstrom erfolgt[1]), in welchem Falle der Fehler noch klein, wenn auch — bei hohem EV — schon merkbar ist. Bequemer ist folgender Weg: Die Kapseln werden nach Entfernung aus dem Luftstrom verschlossen und etwa nach 30 Minuten zum ersten, nach einer weiteren Stunde zum zweiten Male und schließlich im Gleichgewicht (nach 5 Stunden) gemessen, wobei der Zeitpunkt des Verschließens (unmittelbar nach der Entfernung aus dem Luftstrom) und der der ersten und zweiten Messung genau notiert werden. Trägt man dann die Differenzen zwischen der Gleichgewichtsaktivität und der gemessenen Aktivität in Abhängigkeit von der Zeit auf, so muß ein reiner *AcB*-Abfall von 36 Minuten resultieren. Dieser wird auf die Zeit Null zurückextrapoliert, wodurch die Anfangsaktivität gefunden ist. Das etwa halbstündige Warten

[1]) „Meßzeit" ist dabei der Zeitpunkt, zu dem der Elektroskopfaden die Mitte des Skalenbereiches, über den gemessen wird, durchläuft.

bis zur ersten Messung hat den Zweck, zunächst *AcB* und *AcC''* (Hwz. 4·8 Minuten) ins Gleichgewicht kommen zu lassen.

Bei Einbau kurzlebiger Atomarten wie *ThX* und *AcX* ist selbstverständlich bei allen Messungen der Abfall der Muttersubstanz zu berücksichtigen, d. h. alle gemessenen Aktivitäten sind auf gleiche Zeit umzurechnen.

Infolge der Berechnungsart des Zählers in Gleichung (3) sind die Kapselmessungen für EV $< 10\%$ weniger geeignet. Hier wird besser eine α-Messung durchgeführt (siehe unten).

c) γ-Messung.

Bei Einbau größerer Mengen radioaktiver Substanz (etwa von 0·1 mg *Ra*) können auch die γ-Strahlen des aktiven Niederschlages gemessen werden. In diesem Falle wurden von Hahn und Biltz (4) die Präparate einfach in kleinen Wägegläsern gemessen. Die Substanz befand sich in einem Schälchen, das auf einem gläsernen Dreifuß stand. Die Oberfläche des Schälchens war im Vergleich zur Gesamtoberfläche des Wägegläschens sehr klein. Zunächst wird nun das verschlossene Glas im Gleichgewicht mit dem aktiven Niederschlag gemessen (A_1), danach das Präparatschälchen entfernt und der im Glas zurückbleibende aktive Niederschlag gemessen (A_2). Das EV folgt aus:

$$\varepsilon = \frac{A_2}{A_1}. \tag{4}$$

2. EV-Bestimmung mittels α-Messung.

a) Kammermessung für Radon.

Die Bestimmung des EV(*Rn*) durch Messung der α-strahlenden Emanation wurde schon kurz bei M. Heckter (19) beschrieben, aus welcher Arbeit auch die Abb. 3 entnommen ist. Auf das Elektroskop kann die Ionisationskammer (von etwa 2 Liter Inhalt) aufgesetzt werden. Es sind wieder zwei Messungen erforderlich. Die Substanz, eingewogen in ein kleines Röhrchen, wird in das „Versuchsgefäß" 1 eingebracht[1]), dieses abgeschmolzen und bis zur Nachbildung des Radons (etwa 3 bis 4 Wochen) aufbewahrt. Dann wird das Versuchsgefäß, wie Abb. 4 zeigt, an die vorher evakuierte Kammer und ein Trockenrohr angeschlossen. Nachdem unter den Schlauchverbindungen die Glasspitzen abgebrochen sind, wird durch

---

[1]) Unter Umständen wird mittels Trockenmittel ein bestimmter Wasserdampfdruck aufrechterhalten.

mehrfaches, abwechselndes Öffnen und Schließen von Hahn 1 und 2 das Gasvolumen des Versuchsgefäßes in die Kammer gespült und schließlich die Kammer bis auf Atmosphärendruck gefüllt[1]). Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen *Rn* und *RaB* (etwa 4 Stunden), während welcher Zeit an das innere System der Kammer bereits eine Spannung von etwa —300 Volt zu legen ist, damit sich der aktive Niederschlag in reproduzierbarer Weise absetzt, kann die Aktivität des Radons gemessen werden. Die gefundene Aktivität ist, da *Rn* mit 3·8 Tagen Hwz. abfällt, von der Zeit der Messung auf die Zeit des Einfüllens umzurechnen ($A_{\text{Präp.}}$). Damit ist die Menge der e n t w e i c h e n d e n Emanation bestimmt. Die insgesamt vorhandene Emanation andererseits kann leicht gefunden werden, indem eine bestimmte Menge des Präparates in das „Standardgefäß" 11 (siehe Abb. 3) gefüllt und dort in Lösung gebracht wird. Aus der in gleicher Weise nach 3 bis 4 Wochen gemessenen, auf die Einfüllzeit umgerechneten und auf die gleiche Gewichts-

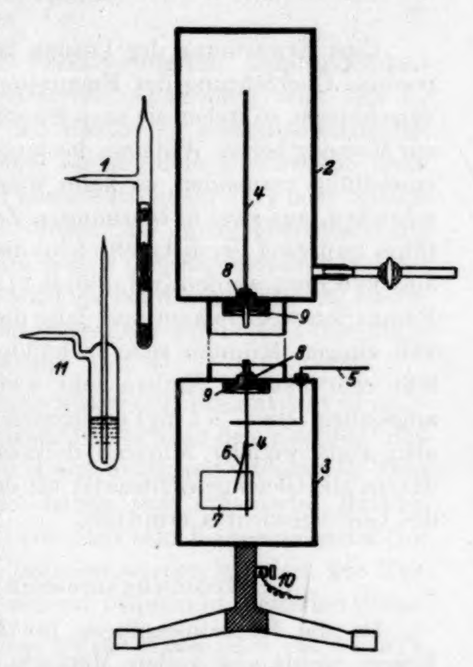


Abb. 3. Elektroskop und Ionisationskammer für Radonmessungen. 1. Versuchsgefäß, 2. Ionisationskammer, 3. Elektroskop, 4. Kondensatorstab, 5. Aufladestab, 6. Gold- oder Aluminiumblatt ($\sim 2\,\mu$) mit Quarz- oder Platinfädchen, 7. Glimmerfenster, 8. Bernsteinisolation, 9. Überwurfmutter, 10. Erdung, 11. Standardgefäß.

Abb. 4. Das Füllen der Kammer bei Radonmessungen.

[1]) Bei der Messung der Isolation der Kammer ist diese in gleicher Weise durch das Trockenrohr zu füllen.

menge wie bei der Präparatmessung bezogenen Aktivität der Lösung ($A_{\text{Lös.}}$) folgt dann das EV nach:

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{Präp.}}}{A_{\text{Lös.}}}. \tag{5}$$

Eine Erwärmung der Lösung beim Durchspülen erleichtert die restlose Überführung der Emanation. Werden die Röhrchen wieder verschlossen, so stehen sie nach Einstellung des Gleichgewichtes erneut zur Messung bereit. Will man das lange Warten bis zur Gleichgewichtseinstellung vermeiden, so kann wieder, ähnlich wie beim *ThX* beschrieben, aus zwei in bestimmten Zeitabständen gemessenen Aktivitäten (mit zwei Versuchsröhrchen) die Gleichgewichtsaktivität im voraus berechnet werden [vgl. (60) S. 212 ff.]. Die Methode, zunächst alle Emanation wegzublasen und dann die während einer bestimmten Zeit von einigen Minuten sich nachbildende Radonmenge zu messen[1]), läßt sich nur bei Einbau sehr viel größerer *Ra*-Mengen als S. 10 angegeben (etwa $>$ 1 mg) erfolgreich anwenden. Natürlich kann man aber statt weniger Minuten definierte längere Zeiten warten und daraus die Gleichgewichtsaktivität der Lösung schon vor Einstellung des Gleichgewichtes ermitteln.

b) Strömungsmessung für *Tn* und *An*.

Da die Kapselmessungen für kleine EV zu ungenaue Werte liefern, wurde eine andere Methode ausgearbeitet, die für die kurzlebigen Emanationen *Tn* und *An* geeignet ist (39). Die EV-Messungen erfolgen dabei im sogenannten α-Strömungselektroskop, wie es in Abb. 6 (S. 26) abgebildet ist. Man bestimmt das Verhältnis der α-Aktivität der Emanation zur Gesamtaktivität (β-Gleichgewichtsaktivität) des Präparates sowohl von der zu untersuchenden Substanz, wie von einem hochemanierenden Standardpräparat, dessen EV durch Kapselmessung bereits bekannt ist. Vom Präparat wie vom Standard muß also unter gleichen Bedingungen gemessen werden:

A_α: die Aktivität je Milligramm im α-Strömungselektroskop und

A_β: die Aktivität je Milligramm im β-Elektroskop (Endaktivität, vgl. S. 13).

Dann verhält sich:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{St}} = \frac{A_\alpha / A_\beta}{A_{\alpha,\,St} / A_{\beta,\,St}},$$

1) A. Janitzky, Kolloid-Z. 89 (1939) 316.

oder bei Zusammenfassung aller den Standard betreffenden Werte zu einem Faktor $F_{St} = \varepsilon_{St} \cdot A_{\beta, St} / A_{\alpha, St}$:

$$\varepsilon = \frac{A_\alpha}{A_\beta} \cdot F_{St}. \tag{6}$$

Um Fehler durch eventuelle Veränderung der Empfindlichkeit der Elektroskope oder der apparativen Anordnung oder des ε_{St} usw. auszuschalten, werden die den Faktor F_{St} zusammensetzenden Werte häufig kontrolliert. Einfacher als mit dem Elektroskop kann der Ionisationsstrom mit einem Fadenelektrometer (37) oder mittels Elektrometerröhre (69) gemessen werden. Als immer gleichbleibende Strömungsgeschwindigkeit wird am besten diejenige gewählt, bei der die maximale Aktivität gemessen wird, da bei dieser Strömung außerdem die geringste Empfindlichkeit gegenüber zufälligen Strömungsschwankungen besteht (vgl. S. 24 und Abb. 5).

Als Standardpräparat wurde früher (39) Eisenhydroxyd empfohlen. Diese und ähnliche Präparate haben aber den Nachteil, daß ihr EV stark von der jeweiligen Luftfeuchtigkeit abhängt[1]). Sehr viel günstiger in dieser Hinsicht haben sich organische *Ba*-Verbindungen erwiesen, die zum Teil ebenfalls sehr hoch emanieren (15) und die auch mit *RdTh* (und *Ac*) indiziert werden konnten. Die Herstellung von z. B. *Ba*-Palmitat geschieht bequem in folgender Weise:

450 mg $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ werden in etwa 200 cm³ Wasser gelöst und die *RdTh*-Lösung (etwa 0·02 „mg") zugefügt. Zu dieser Lösung wird in der Hitze eine Lösung von 900 mg *K*-Palmitat in etwa 200 cm³ heißem Wasser zugegeben (Unterschuß von Palmitat). Das *RdTh* fällt zu über 90% mit dem Niederschlag. Es können EV(*Tn*)-Werte bis nahe an 100% erhalten werden, doch ist ein derartig hohes EV gar nicht erwünscht, da dann die Anfangsaktivität bei der EV-Messung zu klein und daher zu ungenau wird (vgl. S. 13). In diesem Sinne stört ein geringer Carbonatgehalt des Palmitats nicht, sondern ist sogar vorteilhaft. In ganz analoger Weise kann *Ba*-Capronat hergestellt werden, dessen EV(*Tn*) sehr günstige Werte um 60% hat.

Der Versuch, das EV(*Tn*) in gleicher Weise wie das EV(*Rn*) durch Auflösung des Präparates zu bestimmen, scheitert an der Kurzlebigkeit der Emanation. Selbst beim Kochen der Lösung gelingt es nicht alle Emanation zu entfernen, und das EV einer Lösung ist, wie spezielle Versuche zeigten, von kleinsten Meniscusverschiebungen abhängig und daher nicht reproduzierbar. Strassmann (16) schlug vor, das Präparat, dessen EV bestimmt werden soll, in Lösung zu

[1]) Vgl. dazu auch (35).

bringen und seine *ThX*-Aktivität mit Barium als 100%ig emanierendes Palmitat auszufällen. Dieser Weg ist jedoch noch wesentlich umständlicher als der oben beschriebene Vergleich mit einem Standardpräparat.

c) Die Genauigkeit der EV-Messungen.

Bei EV-Bestimmungen mittels Kapselmessung kann bei hohen EV-Werten eine Genauigkeit von etwa $\pm 1\%$ erreicht werden. Der Fehler bei Strömungsmessungen für *Tn* und *An* wird bei sehr sorgfältigem Arbeiten für EV-Werte nahe 100 oder 10 oder 1% auf etwa ± 1 bzw. ± 5 bzw. $\pm 30\%$ gehalten werden können. Die Angabe eines Emaniervermögens ($>1\%$) auf mehr als eine Kommastelle ist daher nicht angebracht. Die relative Genauigkeit der Werte einer Meßreihe (etwa einer EV-Temperaturkurve) kann natürlich größer sein als die obigen Angaben.

Bei einer EV-Bestimmung mittels Radon (α-Messung) kann die Genauigkeit, besonders bei kleinen EV-Werten, erheblich weiter getrieben werden. Bei Einbau genügender *Ra*-Mengen werden sich noch EV-Werte von 0·1% mit einer größeren Genauigkeit als $\pm 10\%$ bestimmen lassen.

3. EV-Bestimmung bei gleichzeitigem Einbau von *Tn* und *Rn*.

Da bei gleichzeitiger Untersuchung mit zwei Emanationen quantitative Aussagen über die Oberflächengröße des untersuchten Präparates sowie über die Diffusionskonstante der Edelgasdiffusion möglich werden, wurde vom Verfasser sowohl die gleichzeitige Messung mittels *Tn* und *Rn*, wie mittels *Tn* und *An* experimentell geprüft und mehrfach angewendet[1]). Das EV (*Tn*) wird mittels Strömungsmessung (S. 18), das EV (*Rn*) mittels Kammermessung (S. 16) bestimmt. Dabei kann bei den α-Messungen sehr einfach jeweils nur die eine oder andere Emanation gemessen werden: In der Strömungsapparatur wird das *Rn* überhaupt nicht mitgemessen, da die Verweilzeit in der Ionisationskammer im Verhältnis zur Hwz. zu kurz ist. Andererseits ist bei der erst nach etwa 30 Tagen erfolgenden Messung des EV (*Rn*) praktisch alles *ThX* zerfallen, also kein Thoron mehr vorhanden. Wurde aber *RdTh* eingebaut, oder will man aus bestimmten Gründen das EV (*Rn*) vor Erreichung des stationären Endwertes bestimmen [vgl. (60), S. 213], so arbeitet man in folgender Weise: Anstatt die

[1]) Vgl. (60) S. 193ff., (72) und Teil II dieser Arbeit.

Emanationen, wie S. 17 beschrieben, gleich in die Ionisationskammer zu saugen, werden sie zunächst in eine Zwischenkammer kleineren Volumens gespült und dort mindestens 10 Minuten belassen, wobei alles *Tn* zerfällt. Dann erst wird das *Rn* weiter in die große Ionisationskammer gesaugt, zur Vorsicht durch einen Wattebausch und eine Ionenfalle hindurch, um unter Umständen mitgerissenen aktiven Niederschlag des *Tn* abzufangen.

Bei der für das EV(*Tn*) nötigen β-Messung (S. 18) wird unter Umständen der aktive Niederschlag des *Rn* mitgemessen. Man kann aber den Beitrag, den die Folgeprodukte des *Rn* zur β-Aktivität beisteuern, leicht dadurch ermitteln, daß man die β-Strahlung durch verschieden dicke *Al*-Folien mißt. Da die Halbwertsdicke des *RaC* + *RaC''* in Aluminium 140 μ, die von *ThC* + *ThC''* aber 480 μ beträgt, so wird die β-Aktivität der Folgeprodukte des *Rn* durch eine zusätzliche *Al*-Folie wesentlich stärker geschwächt als die der *Tn*-Folgeprodukte. Ist A_1 die Aktivität bei der ersten Messung (z. B. durch 200 μ) und A_2 die Aktivität bei der zweiten Messung (z. B. durch 500 μ), α der Bruchteil, auf den die Aktivität der härteren Komponente, β der Bruchteil, auf den die Aktivität der weicheren Komponente durch 300 μ geschwächt wird, so folgt:

$$A_x = \frac{\beta \cdot A_1 - A_2}{\beta - \alpha} \quad \text{und} \quad A_y = A_1 - A_x. \tag{7}$$

A_x = Anteil der härteren Komponente (z. B. *Tn*-Folgeprodukte), A_y = Anteil der weicheren Komponente (z. B. *Rn*-Folgeprodukte) an der gemessenen β-Aktivität. Die Faktoren α und β werden experimentell mittels zweier Präparate, die nur *Ra* bzw. nur *ThX* enthalten, in der jeweiligen Versuchsapparatur ermittelt. Mißt man, wie es zumeist der Fall sein wird, die β-Aktivität für das EV(*Tn*) bald nach Herstellung des Präparates, so wird der Anteil des aktiven Niederschlages von *Rn* sehr gering sein, die gemessene β-Aktivität also praktisch allein von den *Tn*-Folgeprodukten herrühren. Doch hängt dies natürlich auch von dem Verhältnis der eingebauten Mengen *Ra* und *ThX* ab.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß das EV(*Rn*) mit geringfügiger Änderung der Versuchsführung ungestört von *Tn* gemessen werden kann. Bei der EV(*Tn*)-Bestimmung erfolgt die α-Messung unverändert, bei der β-Messung ist dagegen der Anteil der *Rn*-Folgeprodukte mittels Gleichung (7) zu ermitteln.

4. EV-Bestimmung bei gleichzeitigem Einbau von *Tn* und *An*.

Im Gegensatz zum Radon kann das Actinon ebenso wie *Tn* in der Strömungsapparatur gemessen werden. Bei gleichzeitigem Einbau von *Tn* und *An* hat man also den Vorteil, daß in ein und derselben Apparatur gemessen werden kann, und auch Erhitzungskurven mit beiden Emanationen möglich sind, wobei die EV(*An*)-Temperaturkurven sogar eine Reihe von Vorzügen besitzen (vgl. S. 36). Die getrennte EV-Bestimmung wird bei *Tn* und *An* allerdings etwas komplizierter, so daß die Genauigkeit der EV-Werte im allgemeinen geringer ist als bei *Tn*- und *Rn*-Messungen; andererseits fällt die lange Wartezeit, die bei EV(*Rn*)-Bestimmungen nötig ist, weg. Sofern daher *An* zur Verfügung steht, ist es günstiger, *Tn* und *An* zu kombinieren. Die EV-Bestimmungen können sowohl mittels Kapselmessung wie mittels Strömungsmessung durchgeführt werden.

a) β-Kapselmessung.

Sowohl bei der Anfangs- wie bei der Endmessung muß durch zwei verschieden dicke *Al*-Folien gemessen werden und nach Gleichung (7) jeweils der Anteil der *Tn*- und der *An*-Folgeprodukte errechnet werden. Da die Aktivität des *AcB* sehr schnell ansteigt, können die z. B. mit 200 und mit 500 μ *Al* durchgeführten Anfangsmessungen [$A_{\text{Anf.}}$ in Gleichung (3)] nicht unmittelbar nacheinander erfolgen, sondern nach der ersten Messung müssen die Kapseln wieder offen etwa 4 Stunden im Luftstrom stehen; erst danach kann die Messung mit der Zusatzfolie erfolgen. Oder aber es muß, wie S. 15 beschrieben, der Anstieg des *AcB* durch mindestens zwei Messungen bestimmt und auf die Nullzeit zurückextrapoliert werden. Letzteren Weg wird man hier nur bei sehr hohem EV wählen, da bei nicht zu hohem EV der Fehler bei der zweifachen Messung (mit 200 und 500 μ) und Errechnung des *An*-Anteiles nach Gleichung (7) eher größer wird als der Fehler, den man bei schnellstem Messen der Anfangsaktivität (siehe S. 15) macht. Die Endmessung [$A_{\text{End.}}$ in Gleichung (3)] wird man zweckmäßig, da nach 4 Stunden die β-Aktivität des *Tn*-Niederschlages erst zu 23% vorhanden ist, einmal rund 4 Stunden nach Verschließen der Kapseln vornehmen und daraus die Endaktivität des *An* berechnen. Aus der Messung nach 3 bis 4 Tagen wird dann die *Tn*-Endaktivität bestimmt.

Infolge der Differenzrechnung nach Gleichung (7) wird die Genauigkeit der EV-Werte leicht herabgesetzt; besonders natürlich für

die Komponente, die einen wesentlich kleineren Anteil der β-Aktivität ausmacht. Das Mengenverhältnis bei gleichzeitigem Einbau von *Tn* und *An* soll daher möglichst so sein, daß bei der β-Messung (etwa der durch 200 μ) annähernd gleich große Anteile für die *Tn*- und die *An*-Folgeprodukte an der β-Aktivität resultieren. Es ist natürlich zu bedenken, daß die eingebauten Muttersubstanzen der Emanationen verschiedene Halbwertszeiten besitzen, so daß sich das Verhältnis der *Tn*- und *An*-Aktivität (β wie α) mit der Zeit verändert. Wurde *ThX* und *AcX* eingebaut, so verschiebt sich das Verhältnis *AcX*/*ThX* von Tag zu Tag um den Faktor 1·13 zugunsten des *AcX*. Wird dagegen *RdTh* und *Ac* eingebaut, so ist die *Tn*-Aktivität für mehrere Wochen, die *An*-Aktivität für viele Monate praktisch konstant.

b) α-Strömungsmessung.

Bei der Strömungsmessung gilt für die Ermittlung der Gesamtaktivität (β-Messung) alles in gleicher Weise, wie oben unter a) ausgeführt. Bei der α-Messung in der Strömungsapparatur zerfällt sowohl *Tn* wie *An* in der Ionisationskammer, und die α-Aktivitäten müssen in irgendeiner Weise getrennt ermittelt werden. Dies ist grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen möglich: entweder auf Grund der verschiedenen Durchdringbarkeit der α-Strahlen oder auf Grund der verschiedenen Halbwertszeiten. Der erste Weg ließe sich z. B. in folgender Weise verwirklichen: Die Ionisationskammer besteht aus einem inneren Zylinder aus *Al*-Folie von 35 μ (oder *Mg*-Folie von 71 μ) Dicke, um den herum sich ein weiterer Metallzylinder befindet. Strömt das Emanationsgemisch durch den inneren Zylinder, so werden die α-Strahlen des *Tn* durch die 35 (bzw. 71) μ gerade vollständig abgefangen, die des *An* (*AcA*) dagegen kommen noch hindurch. Natürlich bringt eine solche Anordnung einen sehr großen Verlust an Intensität mit sich, so daß sehr viel größere Mengen an radioaktiver Substanz eingebaut werden müßten.

Sehr viel einfacher hat sich nach längeren Versuchen der folgende Weg erwiesen: Die Messung der *Tn*- bzw. *An*-Aktivität in der Strömungskammer erfolgt bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Die Abb. 5 zeigt die mit zwei Präparaten in der Strömungsapparatur (S. 28) gemessenen *Tn*- bzw. *An*-Aktivitäten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und von der Entfernung zwischen Präparat und Ionisationskammer. Die Strömungsgeschwindigkeit, angegeben in willkürlichen Einheiten, wurde mit zwei sehr ver-

schieden weiten Kapillaren im Strömungsmesser gemessen. (Der Abszissenmaßstab bei der weiten Kapillare ist also wesentlich kleiner.) Man erkennt folgendes: Bei einem Abstand von 27 cm liegt das Maximum der *Tn*-Aktivität bei einer Strömung von etwa 1˙5 (enge Kapillare). Von *An* andererseits wird bei dieser Strömung praktisch gar nichts gemessen, es zerfällt schon auf dem Wege zur Kammer. Wird die Geschwindigkeit stark gesteigert, so erreicht die *An*-Aktivität bei Strömung 20 (weite Kapillare) ihr Maximum, bei welcher Strömung allerdings auch *Tn* noch eine erhebliche Aktivität besitzt, nämlich rund 17 % seiner Maximalaktivität. Um also bei gleichzeitigem

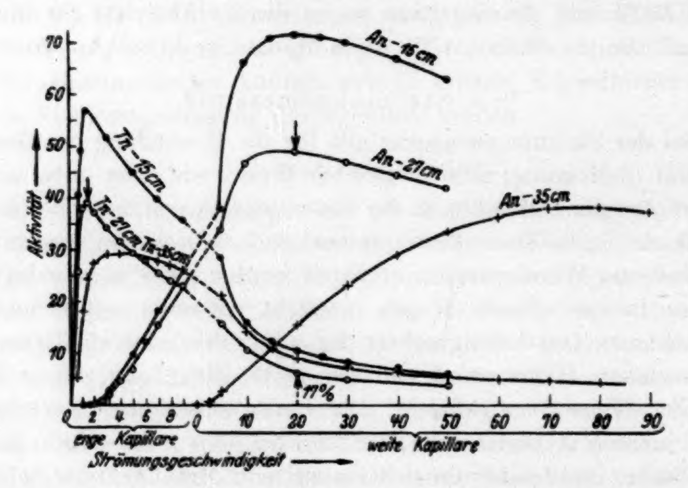


Abb. 5. Abhängigkeit der Aktivität von der Strömungsgeschwindigkeit.

Vorhandensein von *Tn* und *An* den Wert des reinen *An* zu erhalten, muß von der gemessenen Aktivität 17 % der für *Tn* (bei Strömung 1˙5) gemessenen Aktivität abgezogen werden (siehe S. 32, Abb. 10). In dieser Weise wurden alle unten behandelten Messungen des EV durchgeführt und auch EV-Temperaturkurven aufgenommen. Die mit Stickstoff gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten entsprachen bei Strömung 1˙5 (enge Kapillare) 3˙4 Liter/Stunde, bei Strömung 20 (weite Kapillare) 57˙7 Liter/Stunde. Die Abb. 5 zeigt weiterhin, daß bei Verringerung des Abstandes zwischen Präparat und Kammer die Maxima der Kurven höher und steiler werden. Letzteres hat den Nachteil, daß zufällige Schwankungen der Strömung größeren Einfluß auf die beobachtete Aktivität haben.

5. EV-Bestimmung und Adsorption.

Wie Hahn, Kerschke und Biltz (3) (4) feststellten, kann bei oberflächenreichen Präparaten in mit P_2O_5 getrockneter Luft eine Adsorption der im Innern des Festkörpers gebildeten Emanation beobachtet werden[1]). Graue, Riehl und Koch stellten unterhalb von 100° C eine erhebliche Adsorption von *Rn* an *ZnS* (41) und an Fe_2O_3 (67) (73) fest. Cook (61) beobachtete sogar an einem auf 800° vorerhitzten Fe_2O_3 zwischen 50° C und Raumtemperatur eine geringfügige, unterhalb 0° bis zum Kondensationspunkt der Emanation (−62° C) immer stärkere Adsorption der Emanation. Bei Anwesenheit von Wasserdampf findet infolge schneller Adsorptionsverdrängung keine Adsorption statt, doch wurde von Hahn und Biltz (4) an *Fe*-Hydroxydgelen bei 3% Luftfeuchtigkeit noch eine deutliche, bei 9% eine gerade noch bemerkbare Adsorption (bei Raumtemperatur) beobachtet[2]).

Bei einer Adsorption von Emanation an der inneren und äußeren Oberfläche des Präparates wird ein Teil der Emanationsatome zeitweilig festgehalten, was dasselbe bedeutet, wie eine Erniedrigung der Diffusionskonstante [Biltz (5)]. Demzufolge wird sich eine Adsorption am stärksten beim *An*, und für *Tn* wieder wesentlich stärker als für *Rn* auswirken. Bei Raumtemperatur und in trockener Atmosphäre muß also bei oberflächenreichen Präparaten mit einer Verkleinerung[3]) des EV infolge von Adsorption gerechnet werden, die

[1]) Die Verfasser bemerken [(4), S. 345], daß „sich das Adsorptionsvermögen der Gele für von außen dargebotene Emanation nicht ohne weiteres mit der für ihre eigene Emanation vergleichen läßt“, da sie bei den Adsorptionsversuchen Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Gelmenge finden, andererseits bei indizierten Gelen der Prozentsatz der nach außen entweichenden Emanation unabhängig ist von der absoluten Menge. Ein derartig verschiedenes Verhalten der von außen angebotenen und der aus dem Innern diffundierenden Emanation ist aber schwerlich zu verstehen, und die angeführten Tatsachen führen auch nicht notwendigerweise zu diesem Schluß: Wird mehr radioaktive Muttersubstanz eingebaut, also mehr Emanation je Gramm Substanz gebildet, so wird auch dementsprechend mehr Emanation adsorbiert. Das Verhältnis zwischen entweichender und insgesamt gebildeter Emanation (das EV) bleibt aber solange konstant, wie mit geradliniger Adsorptionsisotherme gerechnet werden kann, was bei den minimalen Konzentrationen der der Luft beigemischten Emanation immer der Fall ist.

[2]) Man vergleiche auch die Arbeiten (7), (13), (42), (74).

[3]) Entsprechend der Definition des EV als „das Verhältnis der je Zeiteinheit entweichenden Zahl von Emanationsatomen zu der je Zeiteinheit im Präparat gebildeten Anzahl (gilt für den stationären Zustand, vgl. (60) S. 81), ist es nicht richtig zu sagen: das EV wird durch die Adsorption verfälscht, es wird vielmehr verkleinert.

desto größer ist, je kurzlebiger die verwendete Emanation ist. Feststellen bzw. vermeiden läßt sich die Adsorption in ähnlicher Weise wie bei COOK (61) oder einfach durch Adsorptionsverdrängung mittels eines Gases, dessen Siedepunkt höher liegt als der der Emanation (im allgemeinen Wasserdampf; stört dieser, so reicht unter Umständen schon eine Messung in CO_2-Atmosphäre aus).

Die Ergebnisse von MUMBRAUER (35) über das reversible Steigen und Fallen des EV beim Überleiten eines mit Wasserdampf gesättigten bzw. eines trocknen N_2-Stromes über teilweise entwässerte *α-FeOOH*- und *α-Be(OH)₂*-Präparate könnten allein durch Adsorptionsverdrängung erklärt werden. Ob eine solche tatsächlich auftrat, oder ob die MUMBRAUERsche Erklärung einer „Auflockerung der Sekundärstruktur" durch die Wasseranlagerung zutrifft, ist natürlich nur experimentell möglich[1]).

Die Aufnahme von EV-Temperaturkurven.

Neben der EV-Bestimmung bei Zimmertemperatur besteht die Möglichkeit, die Veränderungen der Emanationsabgabe der untersuchten Präparate laufend in Abhängigkeit von der Temperatur zu verfolgen, worauf einer der wesentlichen Vorzüge der Methode beruht.

1. Das Strömungselektroskop.

Die Meßapparatur kann außerordentlich einfach aufgebaut werden, wie es Abb. 6 darstellt. Auf dem Elektroskop sitzt eine auswechselbare, zylindrische Ionisationskammer[2]). Der Gasstrom führt

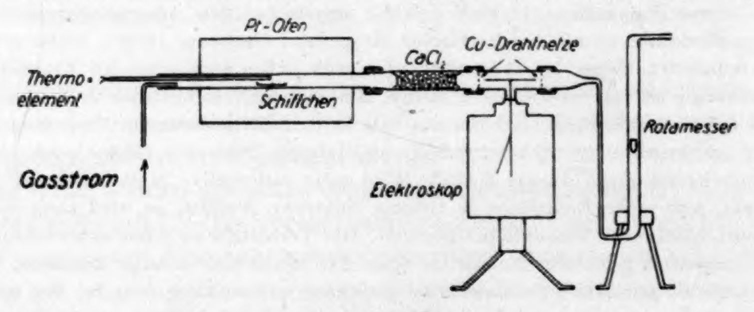


Abb. 6. Einfachste Strömungsapparatur.

[1]) Die Tatsache der genauen Reversibilität der gemessenen Aktivitäten spricht etwas für die Erklärung durch Adsorptionsverdrängung. [2]) Die gezeichnete hat eine Länge von etwa 100 mm und einen Durchmesser von etwa 23 mm. Sie ist durch kleine Drahtnetze an den Enden elektrostatisch geschützt (Außenwand geerdet).

die aus dem Präparat entweichende Emanation in die Kammer. Gibt das Präparat bei höherer Temperatur Wasser ab, so wird, wie gezeichnet, ein $CaCl_2$-Rohr zwischengeschaltet. Im Prinzip gleiche Apparaturen werden bei WERNER (14), bei HAHN und SENFTNER (17), bei HECKTER (19), bei COOK (61), bei JAGITSCH (X) und bei SCHRÖDER (75) beschrieben. Mit dieser einfachen Apparatur wurden fast alle bisherigen Arbeiten durchgeführt. Die günstigste Strömungsgeschwindigkeit wird bei gegebenem Abstand zwischen Präparat und Ionisationskammer ein für alle Male, wie S. 24 beschrieben, festgelegt. Bei Verwendung verschiedener Trägergase ist darauf zu achten, daß die Ionisation in verschiedenen Gasen verschieden stark ist. Die jeweils auftretenden Faktoren sind sehr von der geometrischen Form der Ionisationskammer abhängig, d. h. davon, in welchem Maße die Reichweite der α-Strahlen in der Kammer ausgenutzt wird. Für die in den Abb. 6 und 7 abgebildete und beschriebene Kammer wurden z. B. folgende relative Faktoren ermittelt (Ionisation in O_2 gleich 1 gesetzt):

Sauerstoff = 1.
Kohlendioxyd = 1·3.
Wasserstoff = 0·13.

Wird der Gasstrom über P_2O_5 getrocknet, und ist das Präparat wasserhaltig, so wird es mehr oder weniger schnell austrocknen, was z. B. bei Eisenhydroxyden zu einer deutlichen Aktivitätsänderung bei längerem Messen führt. Auch eine einsetzende Adsorption der Emanation am Präparat kann bei vollständig trockner Atmosphäre zu einer Aktivitätsveränderung führen (vgl. S. 25). Ist ein $CaCl_2$-Rohr eingeschaltet, so kann, wenn dieses feucht wird, der Effekt eintreten, daß sich die Aktivität des Standardpräparates dadurch verändert, daß die Poren im $CaCl_2$-Rohr enger und damit die Geschwindigkeit des Emanationstransportes bis zur Kammer größer wird. Diese Beispiele zeigen, wie empfindlich die Emanationsmessungen sind, und wie sorgfältig die Versuchsausführung zu überwachen ist, vor allem durch dauernde Kontrolle mit dem Standardpräparat.

2. Die automatische Registrierapparatur.

Das einfache Blättchenelektroskop hat den Nachteil, daß bestenfalls nur im Abstand von etwa $^1/_2$ Minute gemessen werden kann. Von BORN (37) wurde daher ein Fadenelektrometer verwendet, mit dem kontinuierlich gemessen und so auch sehr schnelle Änderungen

verfolgt werden konnten (37) (39). Durch Verwendung einer Elektrometerröhre wurde schließlich eine bequeme Registrierung der Ionisationsströme mittels Spiegelgalvanometer auf einen Film mög-

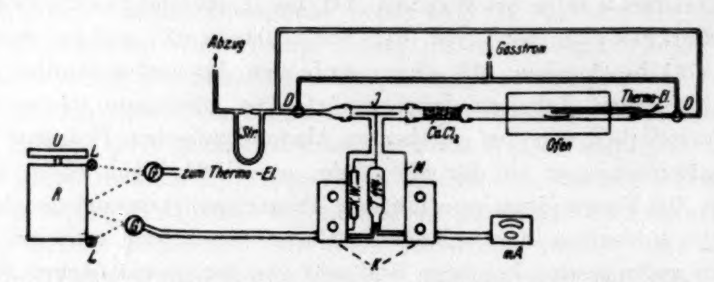


Abb. 7. Die automatische Registrierapparatur. *M*: Metallgehäuse mit Elektrometerröhre (T 114) und Hochohmwiderstand (K.W.). *K*: Kästen mit Widerständen und Potentiometern. mA: Milliamperemeter zur visuellen Ablesung des Ionisationsstromes. *G*: Spiegelgalvanometer für Messung des Anodenstromes und zur Temperaturregistrierung. *L*: Beleuchtungslampen. *R*: Registrierwalze mit photographischem Papier. *U*: Uhrwerk. *D*: 2 Dreiwegehähne zum Umwenden des Gasstromes.

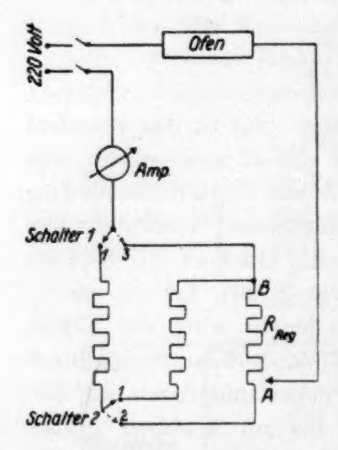


Abb. 8. Schaltung des Ofens bei gleichmäßiger Temperatursteigerung.

lich (69). Damit ist eine vollautomatische Durchführung sowohl von EV-Messungen wie von Erhitzungskurven durchführbar. Abb. 7 stellt die Apparatur dar.

Die Temperatursteigerung erfolgte bei allen im II. Teil angeführten Versuchen mit folgender Anordnung (Abb. 8). $R_{Reg.}$ ist ein stark belastbarer Widerstand von 30 Ohm, dessen Abnehmer mittels Schneckengetriebe durch einen Motor befördert werden kann. Dazu wurden, wie Abb. 8 zeigt, zwei gleich große feste Widerstände geschaltet. Bei Stellung 1 der beiden Schalter beginnt die Erhitzung und der Motor verschiebt den Abnehmer von *A* nach *B*. Dann wird der Motor gewendet und Schalter 2 auf 2 umgeschaltet. Ist der Regulierwiderstand abermals durchlaufen, so wird schließlich Schalter 1 auf 3 geschaltet, so daß nur noch $R_{Reg.}$ im Stromkreis bleibt und durch den Motor langsam auch dieser letzte Widerstand herausgenommen werden kann. Die Geschwindigkeit des den Regulierwider-

stand antreibenden Motors brauchte bei der verwendeten Anordnung nur bei dem zweimaligen Umschalten etwas verringert werden, um eine ganz gleichmäßige Temperatursteigerung zwischen 9·5° und 10·5° pro Minute zu erreichen. Durch Einschalten eines Temperaturreglers von Heraeus[1]), der sich für den vorliegenden Zweck besonders gut eignet, kann die ansteigende Temperaturkurve an jeder Stelle abgebrochen und eine isotherme Erhitzung angeschlossen werden. Die gleichmäßige Temperatursteigerung (und wenn möglich ihre Kontrolle durch Registrierung des Temperaturanstiegs) hat sich immer wieder als sehr wichtig für die Reproduzierbarkeit der EV-Temperaturkurven erwiesen.

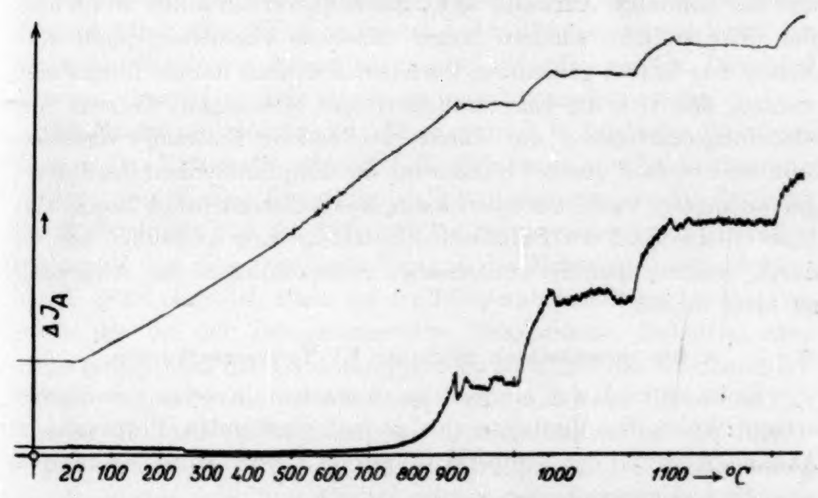


Abb. 9. Ansprechen der Aktivität auf Strömungsunregelmäßigkeiten.

wiesen. Abb. 9 zeigt z. B. eine Erhitzungskurve, die an verschiedenen Stellen von Isothermen unterbrochen wird[2]). Man erkennt bei genauerer Betrachtung (sehr viel besser im Originalbild), wie jede kleinste Temperaturschwankung sich in einem deutlichen Effekt der

[1]) „Selbsttätiger Temperaturregler *RW* 1 für Platin-Widerstandsöfen". Anwendbar zwischen etwa 100° und der Höchsttemperatur des Ofens. Genauigkeit etwa ± 3°. [2]) Hier und in den folgenden Abbildungen der mit der Registrierapparatur aufgenommenen Originalkurven bedeutet die Bezeichnung der Ordinate ΔJ_A: Änderung des Anodenstromes. Diese Änderungen sind im linearen Bereich der Charakteristik der Elektrometerröhre den Emanationsmengen und damit dem EV proportional und können bei Verwendung von photographischem Millimeterpapier direkt in Millimeter abgelesen werden.

EV-Kurve (der sich der durch den statistischen Charakter der Ionisation verursachten „Zittrigkeit" der Kurven überlagert) zu erkennen gibt. Ohne Temperaturregistrierung lassen sich derartige Effekte, die bei größeren Temperaturunregelmäßigkeiten ganz beträchtlich werden können [vgl. (69)], nur durch mehrfache Wiederholung der Kurven von reproduzierbaren Effekten des Präparates unterscheiden. Die automatische Apparatur wurde bei allen im folgenden besprochenen Versuchen verwendet und hat sich sehr bewährt. Ihr Aufbau erfordert natürlich einen größeren Aufwand als die einfache Apparatur mit dem Elektroskop. Die Vorzüge sind aber so mannigfaltig und wesentlich, daß der einmalige Aufwand nicht gescheut werden sollte, wenn nicht nur orientierende, sondern länger dauernde Versuche geplant sind. Neben den in (69) genannten Vorteilen soll noch darauf hingewiesen werden, daß sich die Empfindlichkeit der Messungen, die sich beim Strömungselektroskop nur durch verschiedene Einwaage verändern läßt, sehr einfach durch Veränderung der Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers variiert werden kann, was außerordentlich bequem ist. Eine Grenze wird der Empfindlichkeitssteigerung schließlich nur dadurch gesetzt, daß die statistischen Schwankungen der Ausschläge zu breit werden.

3. Die verschiedenen möglichen EV-Temperaturkurven.

Es ist nützlich sich einmal klar zu machen, in welch verschiedenartiger Weise das Verhalten des zu untersuchenden Präparates in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt werden kann. Es kann im wesentlichen unterschieden werden zwischen:

a) *Temperaturkurven:* Bei den Temperaturkurven wird das Präparat fortlaufend mit konstanter Geschwindigkeit hocherhitzt (im allgemeinen mit 10° oder auch 5°/Minute). Diese Untersuchungsart gibt einen schnellen und summarischen Überblick über die auftretenden Veränderungen. Für eine genauere Auswertung ist folgendes zu beachten: Ist die Erhitzungsgeschwindigkeit nicht der auftretenden Veränderung angepaßt, so führt dies zu einem „Überrennen" des Effektes. Da die Emanation eine gewisse, von der Strömungsgeschwindigkeit abhängige Zeit braucht, um vom Präparat bis in die Ionisationskammer zu gelangen, so sind allein hierdurch die für bestimmte Punkte der EV-Kurve abgelesenen Temperaturen etwas zu hoch. Andererseits hinken bei *Tn*-Messungen bei den normalen Erhitzungsgeschwindigkeiten von 5° bis 10° pro Minute alle EV-

Werte den Präparatveränderungen etwas nach, wie in (60) S. 217 dargelegt wurde. — Wird die Temperatur bei verschiedenen Versuchen nicht genau gleichartig gesteigert, so befinden sich die Präparate bei übereinstimmenden Temperaturen nicht in übereinstimmenden Zuständen, da die Zeit bis zur Erreichung der betreffenden Temperatur eine verschiedene war. Diese Unterschiede können bei EV-Messungen unter Umständen schon bei geringen Schwankungen der Erhitzungsgeschwindigkeit sowohl in der Höhe des bei erhöhter Temperatur erreichten EV, wie bei der anschließenden Raumtemperaturmessung (siehe unten) bemerkbar werden. — Bei sehr schneller Erhöhung des EV, wie z. B. bei dem letzten meist steilen Anstieg aller EV-Kurven bei hohen Temperaturen, kann der Temperaturkoeffizient wesentlich zu groß gefunden werden. Dies wird an einem Beispiel in Teil II gezeigt und begründet werden.

b) *Raumtemperaturkurven:* Diese werden in folgender Weise gewonnen: Das Präparat wird erhitzt, die Erhitzung aber bei bestimmten Temperaturen oder nach bestimmten Zeiten abgebrochen, das Präparat schnell abgekühlt und die Aktivität bei Zimmertemperatur gemessen. Man erhält den dem jeweiligen Zustand des Präparates entsprechenden EV-Wert ohne den allein auf der Temperaturerhöhung beruhenden Anteil, der bei der Temperaturkurve hinzukommt. Dabei ist aber nicht gesagt, daß der Raumtemperaturwert allein das Rückstoß-EV darstellt, obgleich dies praktisch der Fall sein kann. Ob es der Fall ist, oder ob noch ein beträchtlicher Diffusionsanteil bei der Raumtemperaturmessung vorhanden ist, muß im allgemeinen erst anderweitig geprüft werden (vgl. Teil II). Die Raumtemperaturkurven können 1. „mit Vorbehandlung", 2. „ohne Vorbehandlung" durchgeführt werden. Dies soll heißen, daß im Falle 1 das gleiche Präparat stufenweise erhitzt und abgekühlt wird, während bei 2 für jede Temperatur eine neue Einwaage erfolgt. Zum direkten Vergleich mit der Temperaturkurve kann natürlich nur die ohne Vorbehandlung aufgenommene Raumtemperaturkurve herangezogen werden. Deren Werte hängen nicht nur von der vorher erreichten Temperatur, sondern unter Umständen auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab, infolge des Einfrierens von Fehlordnungszuständen, die verschieden hohen Temperaturen entsprechen. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, ist also auf besonders gleichartiges Arbeiten sowohl bei der Temperatursteigerung wie beim Abkühlen Wert zu legen. In Teil II finden sich Beispiele derartiger Raumtemperaturkurven.

c) *Isothermen:* Bei Isothermen „ohne Vorbehandlung“ wird bei den betreffenden Temperaturen jedesmal eine neue Einwaage erhitzt. Statt dessen kann auch eine „Stufenisotherme“ aufgenommen werden, d. h. das gleiche Präparat bei stufenweise gesteigerter Temperatur erhitzt werden, wobei jedesmal der sich einstellende stationäre Endwert abgewartet wird.

d) *Abkühlungskurven:* In gleicher Weise wie bei Temperatursteigerung kann die Emanationsabgabe bei fallender Temperatur verfolgt werden.

e) *Wiederholungskurven:* Diese Kurven geben Aufschluß darüber, welche der bei der ersten Temperaturbehandlung auftretenden Effekte reversibel sind und sich dadurch von der irreversiblen Alterung, einer monotropen Umwandlung oder Zersetzung des Präparates usw. unterscheiden.

4. EV-Temperaturkurven mit *Tn* und *An*.

Mittels der kurzlebigen Emanationen *Tn* und *An* können in einer Strömungsapparatur leicht EV-Temperaturkurven aufgenommen werden. Infolge des Zerfalls von Emanationsatomen in der Ionisationskammer bildet sich in dieser allmählich der aktive Niederschlag der

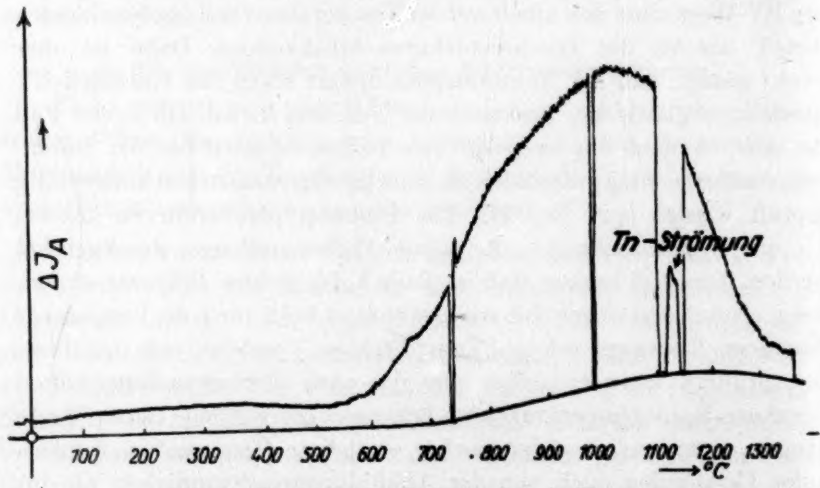


Abb. 10. Kontrolle der Isolation bei *An*-Messungen.

Emanation nach, und zwar beim *Tn* mit einer Hwz. von 10·6 Stunden (*ThB*), bei *An* mit einer solchen von 36 Minuten (*AcB*). Während es also bei *Tn*-Messungen genügt, die Isolation der Kammer vor und nach einer Erhitzungskurve zu messen, ist es beim Arbeiten mit *An*

unbedingt erforderlich, den Isolationswert mehrmals während der Erhitzungskurve zu kontrollieren. Bei einer Führung des Gasstromes, wie in Abb. 7 dargestellt, gelingt dies leicht durch Umwenden des Gasstromes, wobei die *An*-Aktivität im Gegensatz zum *Tn* (siehe unten, S. 36) augenblicklich den Änderungen des Gasstromes folgt. Abb. 10 zeigt eine EV(*An*)-Temperaturkurve mit der von Zeit zu Zeit gemessenen Isolation und der danach gezeichneten Nullinie (Abszisse) der Kurve. Zwischen 1100° und 1200° wurde zudem der Anteil der *Tn*-Aktivität durch Umschalten auf *Tn*-Strömung gemessen (vgl. S. 24). Der *Tn*-Anteil ist hier besonders hoch, er kann natürlich sehr viel niedriger gehalten werden. Auf die Vor- und Nachteile bei der Verwendung von *Tn* bzw. *An* wird S. 36 eingegangen.

5. EV-Temperaturkurven mit langlebigen Emanationen.

Im Vergleich zur Hwz. des Radons ist die Verweilzeit in der Ionisationskammer der Strömungsapparatur zu kurz, um meßbare Aktivitäten zu geben. Zudem würde bei jeder Veränderung der Emanationsabgabe des Präparates sich der neue Gleichgewichtswert erst nach tagelangem Warten einstellen [vgl. (60) S. 217/218], was eine Verwendung von *Rn* in dieser Form ausschließt. Trotzdem kann, falls erforderlich, auch mit einer langlebigen Emanation die Abhängigkeit des EV von der Temperatur beobachtet werden, z. B. in folgender Weise:

Die Versuchsgefäße für *Rn*-Messungen (vgl. S. 17) werden mit dem Präparat gefüllt und durch Einsetzen in verschiedene Tiegelöfen auf die gewünschten Temperaturen gebracht. Dann werden die Glasröhrchen abgeschmolzen und eine genau bestimmte Zeit oder bis zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes auf dieser Temperatur gehalten. Die Gleichgewichtseinstellung dauert beim *Rn* 3 bis 4 Wochen. Man kann jedoch die Wartezeit durch Verfolgung des zeitlichen Anstiegs wesentlich abkürzen [vgl. (60) S. 215 und Teil II]. Trotzdem ist das Verfahren natürlich recht unbequem, und im allgemeinen werden Temperaturkurven nur mittels kurzlebiger Emanationen durchgeführt werden. Für künstlich radioaktive Edelgase (z. B. *Xe* mit 9 Stunden Hwz.) kann dies Verfahren aber eventuell einmal notwendig werden. Ist die Edelgasmenge ausreichend, um auch strömend eine meßbare Aktivität zu geben, so kann das isotherme Erhitzen bis zur Einstellung des Gleichgewichtes auch in der Strömungsapparatur erfolgen (siehe S. 46).

6. Der „Spitzeneffekt“ bei Messungen mit Thoron.

Es muß noch auf einen bisher nicht beachteten Effekt aufmerksam gemacht werden, der für das Erkennen von Vorgängen aus den EV-Kurven sehr nützlich ist, durch den aber leicht falsche Ausdeutungen der EV-Kurven zustande kommen können.

Von der Emanationsmenge, welche sich im stationären Zustand in dem das Präparat umgebenden Gasraum also außerhalb des Präparates befindet — bezeichnen wir sie kurz mit $E_{Gl.}$ —, wird, da der Gleichgewichtszustand durch die Strömung gestört ist, nur ein bestimmter Bruchteil gemessen. Dieser Bruchteil von $E_{Gl.}$ hängt ab von der Verweilzeit der Emanation in der Kammer, welche ihrerseits durch das Kammervolumen und die Strömungsgeschwindigkeit bedingt ist[1]). Mit anderen Worten: Ist zunächst einmal alle Emanation über dem Präparat weggeblasen, so wird in der Strömungsapparatur nur soviel Emanation gemessen, wie sich während der Zeit einer Kammerfüllung[2]) nachbildet. Beträgt diese Zeit z. B. 1 Minute, so ist der gemessene Bruchteil von $E_{Gl.}$ beim *An* 100%, beim *Tn* etwa 50% und beim *Rn* praktisch gleich Null. Erhöht sich nun plötzlich die Emanationsabgabe des Präparates, so gelangt die gesamte zusätzlich entweichende Emanation in eine Kammerfüllung. Man mißt also im Gegensatz zum stationären Zustand nicht nur einen Bruchteil von $E_{Gl.}$, sondern eventuell die gesamte außerhalb befindliche Gleichgewichtsmenge. Dieser Effekt kann unter Umständen dazu führen, daß ein über 100%iges EV vorgetäuscht wird, und zwar ist die so erzeugte Spitze in der EV-Kurve desto größer: erstens je langlebiger die verwendete Emanation und zweitens je schneller die Änderung des EV ist. Anders ausgedrückt: Ist die Verweilzeit in der Kammer kürzer als etwa 5 Halbwertszeiten der Emanation und erfolgt auch die Änderung des EV schneller als in der Zeit von 5 Halbwertszeiten, so muß eine Spitzenaktivität auftreten, die nicht der EV-Änderung proportional, sondern größer ist. Schon bei Verwendung von *Tn* kann dies zu „EV“-Spitzen über 100% führen, bei Verwendung von *Rn* könnten auf diese Weise fast beliebig hoch über 100% liegende „EV“-Werte gemessen werden.

---

[1]) Wir sehen davon ab, daß auf dem Wege zur Kammer ein Teil der Emanation zerfällt. Dieser Prozentsatz ist bei konstantem Abstand und konstanter Strömung in jedem Falle immer der gleiche. [2]) Zeit, die ein Emanationsatom im Mittel in der Kammer verbleibt.

Die angeführten Voraussetzungen des Effektes lassen voraussagen, daß

1. bei Verwendung von *An* die Spitzen wegfallen müssen,

2. je länger die Verweilzeit in der Kammer, d. h. je langsamer die Strömung und je größer die Kammer, desto kleiner der Effekt sein muß, und

3. bei Abkühlungskurven keine Spitze in der EV-Kurve erscheinen wird bei der Temperatur, wo beim Hocherhitzen ein Spitzeneffekt auftrat.

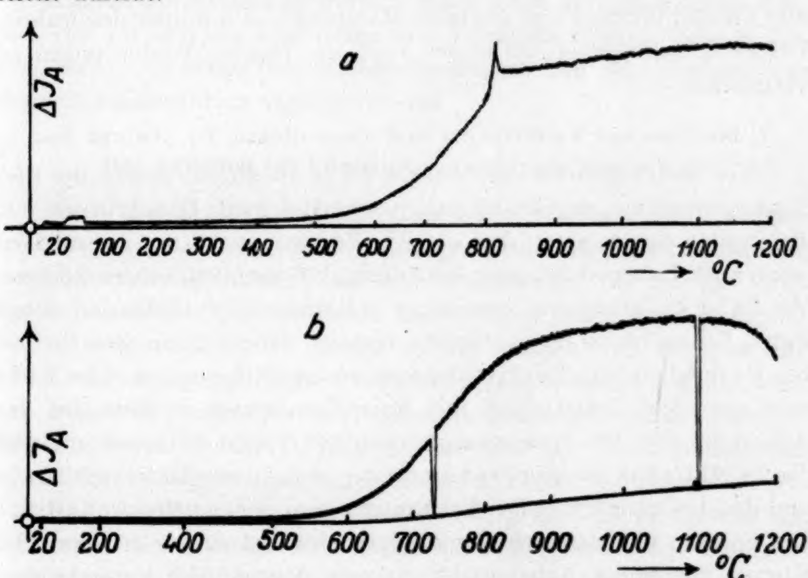


Abb. 11. EV-Temperaturkurve von $BaCO_3$. a) mit Thoron, b) mit Actinon.

Diese Schlußfolgerungen wurden durch experimentelle Beobachtung vollauf bestätigt. Abb. 11 bringt z. B. ein $BaCO_3$, das gleichzeitig mit *ThX* und *AcX* indiziert wurde; a) zeigt die Erhitzungskurve beim Messen von *Tn*, b) die beim Messen von *An*. Wie man sieht, beruht die bei der Umwandlung des rhombischen in das hexagonale $BaCO_3$ auftretende Spitze bei *Tn*-Messung allein auf dem geschilderten „Spitzeneffekt". Dafür, daß diese Umwandlungsspitze auf Abkühlungskurven nicht auftritt, wurden bereits früher[1]) mehrfach Beispiele beobachtet. Die Erklärung dafür, ebenso wie für die Spitzen,

[1]) Vgl. (40), Abb. 2, S. 246.

war aber wie jetzt ersichtlich, nicht richtig. Ein Spitzeneffekt tritt weiterhin deutlich bei den Arbeiten (30) (37) (62) und anderen auf[1]).

Natürlich können auch durch momentan stark erhöhte Diffusionsmöglichkeiten der Emanation Spitzen auf den Kurven entstehen, wenn auch natürlich nicht über 100% EV. Der Spitzeneffekt verstärkt nur alle schnell verlaufenden EV-Erhöhungen. Wird man daher bei Verwendung von *An* immer ein wahreres Bild über die jeweilige Emanationsdiffusion erhalten, so ist doch die Verdeutlichung eines Effektes durch die auftretenden Spitzen bei Verwendung von *Tn* sehr nützlich und wertvoll. Man muß sich nur über den wahren Ursprung der Spitzen im klaren sein, um falsche Ausdeutungen zu vermeiden.

7. Die Vor- und Nachteile der drei Emanationen *Tn*, *An* und *Rn*.

Von dem angestrebten Zweck wird es abhängen, welche der drei Emanationen am zweckmäßigsten verwendet wird. Das Arbeiten mit *Rn* besitzt den Vorzug, daß die EV-Bestimmungen am genauesten, wenn auch erst nach längerer Wartezeit, durchgeführt werden können. Mit *Rn* ist weiterhin eine Trennung von Rückstoß- und Diffusionsanteil durch Beobachtung des zeitlichen Anstiegs des EV nach dem Einbau des *Ra* möglich (vgl. Teil II). Dagegen können Erhitzungskurven nicht oder nur recht umständlich mit *Rn* aufgenommen werden. Bei der Aufnahme von EV-Temperaturkurven mit *Tn* ist zu beachten, daß die *Tn*-Aktivität immer etwas hinter den Ereignissen hinterherhinkt[2]), und daß bei plötzlichen EV-Erhöhungen ein „Spitzeneffekt" auftritt: Die Stärke, mit der sich Änderungen des Präparates in den EV-Kurven ausprägen, hängt nicht nur vom Ausmaß der Veränderung, sondern unter Umständen auch von ihrer Geschwindigkeit ab.

Einwandfreie, die wahren Präparatveränderungen am genauesten wiederspiegelnde Kurven erhält man bei *An*-Messungen. Die Verwendung von *An* bringt aus denselben Gründen den Vorteil mit sich, daß die gemessene Aktivität unmittelbar auf Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit anspricht, so daß nach wenigen Sekunden der neue Aktivitätswert konstant ist und gemessen werden kann, während bei *Tn*-Messungen die Einstellung des Endwertes nach jeder Veränderung einige Minuten dauert. Nur dadurch ist z. B. eine schnelle Kontrolle der Isolation während der *An*-Temperaturkurven möglich (siehe Abb. 10 und 11). Ein praktischer Nachteil der *An*-Messungen

---

[1]) Vgl. ferner Teil II. [2]) Genaueres siehe (60) S. 217.

ist die hohe Strömungsgeschwindigkeit und der dementsprechend große Verbrauch an Trägergas.

Bei gleichzeitigem Einbau zweier Emanationen hängt die zweckmäßigste Wahl von der zu untersuchenden Substanz und den gegebenen Kombinationsmöglichkeiten (S. 12) ab. Da auch für eine genaue Analyse der EV-Temperaturkurven nur Erhitzungskurven mit einer Emanation erforderlich sind (siehe Teil II), kann auch bei gleichzeitigem Einbau von *Rn* und *Tn* eine einwandfreie Auswertung der EV-Kurven vorgenommen werden, wenn auch der gleichzeitige Einbau von *Tn* und *An* eine Reihe von Vorzügen besitzt (siehe S. 22). Dem steht nur leider die Tatsache entgegen, daß *Ac*-Präparate nur wenigen Laboratorien zugänglich sind.

Das Arbeiten mit künstlich radioaktiven Edelgasen.

Nach der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität wurden bald auch künstlich radioaktive Edelgase bekannt. Nach Auffindung der Uranspaltung durch Hahn und Strassmann, bei der das Uran durch Beschießen mit Neutronen in zwei etwa gleich schwere Bruchstücke zerplatzt, wurden besonders die radioaktiven Edelgase *Kr* und *Xe* leicht zugänglich. Es wurde somit grundsätzlich möglich, auch mit künstlich radioaktiven Atomarten Emanierversuche durchzuführen, worauf schon O. Hahn[1]) hinwies. Als Muttersubstanzen künstlicher Edelgase sind unter anderem Brom und Jod, Natrium und Kalium gefunden worden. Damit war, prinzipiell wenigstens, die bis dahin nicht vorhandene Möglichkeit gegeben, auch Halogenverbindungen einfach und — weil mittels isotoper Atomarten — vollständig homogen zu indizieren, oder in anderen Fällen (bei *K*-Verbindungen, siehe unten) allein durch Bestrahlung der betreffenden Verbindung mit Neutronen das Edelgas „einzubauen“. Diese Tatsachen veranlaßten den Verfasser, die Möglichkeiten einer praktischen Verwendung der künstlich radioaktiven Edelgase zu prüfen, worüber im folgenden berichtet sei.

1. Übersicht.

Eine nähere Betrachtung der energetischen Verhältnisse und der Halbwertszeiten der bei den künstlichen Kernprozessen entstehenden Edelgasatomarten[2]) zeigt, daß zur Zeit für eine Verwendung als

---

[1]) O. Hahn, Ann. Physik **36** (1939) 368. [2]) Vgl. etwa J. Mattauch und S. Flügge, Kernphysikalische Tabellen. Springer, Berlin 1942.

Indikatoren praktisch nur zwei der bisher bekannten Edelgase geeignet sind[1]), nämlich erstens das aus Kalium bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen durch einen (n, p)-Prozeß gebildete β-strahlende Argon (^{41}A) mit einer Halbwertszeit von 110 Minuten, und zweitens das bei der Uranspaltung als sekundäres Platzprodukt gebildete β-strahlende Xenon von 9·4 Stunden Halbwertszeit. Das Xenon entsteht dabei aus dem bei der Spaltung primär gebildeten Tellur nach folgendem Schema:

$$Te \xrightarrow{\sim 15^m} J \xrightarrow{6{\cdot}6^h} Xe \xrightarrow[10^m]{9{\cdot}4^h} Cs.$$

Nach GÖTTE[2]) zeigt das Xenon eine Kernisomerie. Die Intensität des 10^m-Isomers ist aber im Vergleich zu der des $9{\cdot}4^h$-Xe nur schwach. Das Folgeprodukt Cs konnte bisher nicht nachgewiesen werden. — Man hat also zur Zeit zwei Möglichkeiten:

1. Untersuchung von Kaliumverbindungen nach Bestrahlung mit Neutronen.

2. Untersuchung von Jodverbindungen. Dazu müssen Uranverbindungen mit Neutronen bestrahlt werden, das sich bildende $6{\cdot}6^h$-Jod muß aus der Uranverbindung abgetrennt und in Jodverbindungen eingebaut werden. Aus dem Jod als Muttersubstanz wird dann das Xenon nachgebildet.

Bei näherer Betrachtung erkennt man nun weiterhin, daß sich die Fälle 1. und 2. im Hinblick auf die praktische Durchführung der Versuche und die Art der Auswertung grundsätzlich voneinander unterscheiden: Bei Anwendung des $9{\cdot}4^h$-Xe wird, ebenso wie bei den Versuchen mit natürlich radioaktiven Emanationen, die Muttersubstanz des Edelgases, hier also das $6{\cdot}6^h$-Jod, in die zu untersuchende Jodverbindung eingebaut. Beim 110^m-Argon ist aber das Edelgas nach Beendigung der Bestrahlung ohne Muttersubstanz im Präparat vorhanden. Seine Menge im Präparat wird daher mit der Zeit abnehmen erstens entsprechend seiner Halbwertszeit und zweitens entsprechend der Diffusionsgeschwindigkeit, mit der ein Teil der Edelgasatome aus der festen Substanz herausdiffundieren kann. Man sieht leicht ein, daß in diesem und allen analogen Fällen die Einführung des Begriffes „Emaniervermögen“ nicht nur unzweckmäßig ist, sondern daß dieser Begriff hier gar keinen Sinn hat: Der außerhalb des Präparates befindliche Bruchteil der insgesamt vorhandenen

[1]) Sofern nicht sehr starke Strahlenquellen (Cyclotron) zur Verfügung stehen.
[2]) H. GÖTTE, Naturwiss. 28 (1940) 449.

Emanationsmenge, das EV[1]), nimmt jeden beliebigen Wert an, indem es in jedem Falle mit der Zeit von 0 auf 100% anwächst, falls die Emanation solange lebt. Nur die Geschwindigkeit dieses Anstiegs wird je nach dem Diffusionskoeffizienten verschieden sein. Die Behandlung von Versuchen mit den unmittelbar bei der Bestrahlung im Präparat entstehenden Edelgasen wird daher hier abgetrennt[2]). Über Untersuchungen der Diffusion von Argon in verschiedenen Kaliumverbindungen wird an anderer Stelle berichtet werden. Für Emanierversuche, Bestimmung und Auswertung des EV und von EV-Temperaturkurven, bleibt somit zur Zeit nur die Untersuchung von Jodverbindungen mit dem $9{\cdot}4^h$-Xenon, deren praktische Durchführbarkeit im folgenden geprüft wird.

2. Versuche mit $9{\cdot}4^h$-*Xe*.

Die Versuche wurden durchgeführt an einem gefällten *AgJ*, das mit dem $6{\cdot}6^h$-Jod indiziert worden war[3]). Es sollen die wesentlichsten Gesichtspunkte, die sich für die Herstellung, Messung und Auswertung aus den Versuchen ergeben haben, dargestellt werden.

a) Abtrennung des $6{\cdot}6^h$-Jods, der Muttersubstanz des $9{\cdot}4^h$-*Xe*, und Indizierung eines *AgJ*.

Die Abtrennung des Jods aus der mit Neutronen bestrahlten Uranverbindung und die Herstellung des indizierten *AgJ* gelang leicht in folgender Weise:

Es wurden jedesmal 66 g $(NH_4)_2U_2O_7$ (entsprechend 50 g Uran) etwa 6 Stunden lang bestrahlt. Danach wurde in 35 cm³ 25%iger H_2SO_4 gelöst und 10 cm³ KJ und 10 cm³ KJO_3 (entsprechend 50 mg frei werdendem Jod) zugefügt. Das ausgeschiedene freie Jod wurde in eine eisgekühlte Vorlage mit 50 cm³ $H_2O + 60$ mg $NaHSO_3$ überdestilliert, und darauf die Zugabe von KJ und KJO_3 sowie die Destillation wiederholt. Durch Kochen des Destillates wurde das überschüssige Sulfit entfernt und schließlich durch $AgNO_3$ nach Zugabe von wenig HNO_3 das AgJ ausgefällt. Ein anderer Weg ist der, daß bestrahltes festes $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ mit viel Äther ausgeschüttelt wird. Die Hauptmenge

[1]) Vgl. die Definition für nichtstationäre Verhältnisse in (60), S. 212. [2]) Dies liegt auch im Sinne der auf S. 3 gegebenen Einteilung. [3]) Der Verfasser möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. O. Hahn für seine dauernde freundliche Unterstützung, den Herren Dr. Götte und Dr. Seelmann-Eggebert für ihre wertvolle Hilfe bei der praktischen Durchführung der Versuche, sowie den Herren Dr. Maurer und Dr. Ramm (K.W.I. für Physik) für mehrfache Bestrahlungen von Uranpräparaten mit der von ihnen betriebenen Hochspannungsapparatur herzlich danken.

des Uransalzes ist dann im Äther gelöst, das Jod dagegen in der wässerigen Schicht des Kristallwassers. Zur Sicherheit wurde der Äther nochmals mit etwas in Wasser gelöstem Jod und $NaHSO_3$ geschüttelt. Wichtig ist es, den Zeitpunkt der Fällung des AgJ zu notieren (siehe unten).

b) Die Messungen.

Die Messungen des 9·4^h-Xe erfolgten in den schon von SEELMANN-EGGEBERT[1]) beschriebenen Kammerzählrohren von etwa 25 cm^3 Inhalt, und zwar in folgender Weise: Bestimmte AgJ-Mengen wurden in mehrere Röhrchen ähnlich den S. 17 Abb. 3 gezeichneten „Versuchsgefäßen" eingewogen, außerdem wesentlich kleinere AgJ-Mengen in zwei „Standardgefäße" (Abb. 3) in $Na_2S_2O_3$ gelöst. Nach bestimmten Einschlußzeiten wurden die Gefäße an ein mit Adsorptionskohle gefülltes und mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr angesetzt, und das gebildete Xe mittels Durchleiten von H_2 an die Kohle geführt. Dann wurde das Kohlerohr an den Zähler angeschlossen, die Kammer evakuiert und schließlich durch Einstellen in heißes Wasser das Edelgas von der Kohle desorbiert und in den Kammerzähler übergeführt. Die Reproduzierbarkeit dieses Meßverfahrens war gut; z. B. konnte das Edelgas aus dem Kammerzähler abermals an der gekühlten Kohle adsorbiert und von dort wieder zurück in die Kammer geführt werden, ohne daß eine Änderung der gemessenen Teilchenzahlen eintrat.

Bei dem Versuch, das Xe auch strömend im Zähler zu messen, wurde das AgJ in ein Schiffchen eingewogen und in einer Strömungsapparatur gemessen, bei der an Stelle des Elektroskops (vgl. S. 26) ein Zählrohr trat. Die Strömungsgeschwindigkeit mußte bei der geringen Zerfallsgeschwindigkeit des aktiven Xenons natürlich extrem klein gehalten werden.

c) Die Auswertung der Messungen.

α) EV-Bestimmung.

Die Auswertung der erhaltenen Meßwerte hat sich als außerordentlich kompliziert erwiesen, was in erster Linie dadurch bedingt wird, daß die Muttersubstanz des Xe eine kürzere Halbwertszeit als dieses selbst hat. Erschwerend wirkt weiterhin, daß neben dem 9·4^h-Xe ein 10^m-Xe gebildet wird. Das ebenfalls vorhandene langlebige Xe, dessen Halbwertszeit übrigens bei einem über 20 Tage

[1]) W. SEELMANN-EGGEBERT, Naturwiss. 28 (1940) 451.

laufenden Versuch zu 5·4 Tagen anstatt der von Dodson und Fowler[1]) angegebenen 4·3 Tage gefunden wurde, stört bei den Messungen nicht, wenn die Versuche nicht über längere Zeiten als 1 bis 2 Tage ausgedehnt werden. Über die EV-Bestimmung ist folgendes zu sagen:

Am einfachsten wäre es, wenn die EV-Bestimmung mittels des 10^{m}-*Xe* erfolgen könnte. Dies ließ sich aber deshalb nicht durchführen, weil der Anteil des kurzlebigen *Xe* sehr gering ist und die auf die Zeit Null (Einsaugzeit) zurückextrapolierten Werte nach Abzug der Aktivität des langlebigen *Xe* viel zu ungenau waren. Zweitens sind die genetischen Verhältnisse des kurzlebigen Isomers noch nicht restlos geklärt.

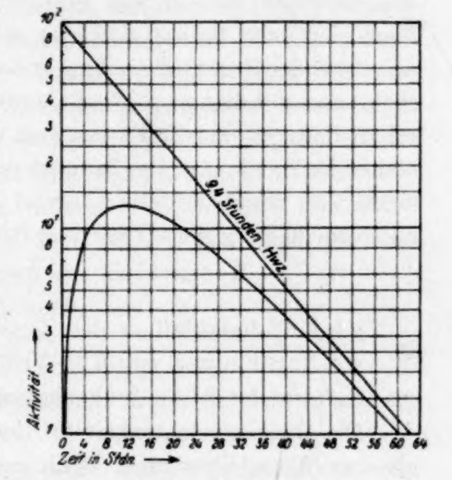


Abb. 12. Aktivität des $9{\cdot}4^{h}$-*Xe* bei Nachbildung aus dem $6{\cdot}6^{h}$-Jod.

Die Untersuchungen mit dem $9{\cdot}4^{h}$-*Xe* werden wesentlich komplizierter. Um vergleichbare Aktivitäten (im Zähler gemessene Teilchenzahlen pro Minute und je Milligramm Einwaage) zu erhalten, müssen die zu verschiedenen Zeiten gemessenen Aktivitäten umgerechnet werden auf die *Xe*-Menge, die zur Zeit der Fällung mit dem zu dieser Zeit vorhandenen Jod im radioaktiven Gleichgewicht vorhanden ist. In Abb. 12 ist die Nachbildung des $9{\cdot}4^{h}$-*Xe* bei gleichzeitigem Abfall der Muttersubstanz mit 6·6 Stunden aufgezeichnet. Zwecks einfacherer Darstellung seien folgende Bezeichnungen eingeführt:

Zeit 1: Zeitpunkt der Fällung.
Zeit 2: Zeitpunkt des Einschließens der Präparate bzw. der Lösungen.
Zeit 3: Zeitpunkt der Messung.
Δt_1 = Zeit zwischen 1 und 2.
Δt_2 = Zeit zwischen 2 und 3.
$A_{L,3}$ = Die gemessene Aktivität der Lösung (also der vorhandenen Gesamtmenge *Xe*) zur Zeit 3.

---

[1]) Dodson und Fowler, Physic. Rev. 57 (1940) 966.

$A_{L,1}$ = Die zur Zeit 1 mit dem vorhandenen Jod im Gleichgewicht stehende *Xe*-Menge; ebenso

$A_{P,3}$ und $A_{P,1}$ entsprechend für die eingeschlossenen Präparate.

Die Gleichgewichtsaktivität der Lösung zur Zeit 1 läßt sich sehr einfach aus $A_{L,3}$ in folgender Weise berechnen: Beim Einschluß der Lösung wird alle vorhandene Emanation weggeblasen, so daß sich von Zeit 2 ab das *Xe* von Null an entsprechend Abb. 12 nachbildet. Nach der Zeit Δt_2 hat sich also ein ganz bestimmter aus der Kurve abzulesender Bruchteil an *Xe* (ψ) nachgebildet. Die gemessene Aktivität $A_{L,3}$ kann mit diesem ψ-Wert also auf 100% aufgerechnet werden. Man erhält dann die zur Zeit 2 mit dem vorhandenen Jod im Gleichgewicht stehende *Xe*-Menge. Nun braucht diese Menge nur noch unter Berücksichtigung des Jodabfalls während Δt_1 auf die Zeit 1 zurückgerechnet zu werden. Ist χ der Abfall von 6·6ʰ-Jod während Δt_1, so folgt also:

$$A_{L,1} = \frac{A_{L,3}}{\chi \cdot \psi}. \tag{8}$$

χ = 6·6ʰ-Jodabfall in der Zeit Δt_1.

ψ = Nachbildung von 9·4ʰ-*Xe* (+Jodabfall) während der Zeit Δt_2 (aus der Abb. 12 abzulesen).

Die Gleichgewichtsaktivität des Präparates ließe sich in genau gleicher Weise berechnen, wenn zur Zeit des Einschließens auch alle Emanation weg wäre, so daß die Nachbildung von Null an einsetzt. Wäre das EV des Präparates gleich Null, so wäre die Zeit der Fällung die Nullzeit; wäre es gleich 100%, so wäre die Einschlußzeit gleich Nullzeit. Man könnte nun vermuten, daß bei einem EV von etwa 1% die Fällungszeit praktisch als Nullzeit eingesetzt werden könnte, da bei 1% EV nur sehr wenig Emanation während Δt_1 verloren geht. Dies stimmt aber deshalb nicht, weil während Δt_1 der *Xe*-Anstieg am stärksten ist und während Δt_2 (besonders wenn diese Zeit nur wenige Stunden beträgt) nur noch wenig *Xe* hinzukommt (vgl. die Kurve Abb. 12). Die Aktivität des Präparates muß daher unter Berücksichtigung des genauen Vorganges berechnet werden.

Während Δt_1 habe sich α % des *Xe* (laut Abb. 12) nachgebildet. Von diesen α % ist ein bestimmter Teil entsprechend dem vorhandenen EV in die Luft entwichen, da das Präparat während Δt_1 noch nicht eingeschlossen war. Während Δt_2 habe sich zusätzlich noch β % des *Xe* (laut Abb. 12) nachgebildet. Wäre also das Präparat von Anfang an eingeschlossen gewesen, so wäre zur Zeit 3 über dem Präparat im Gasraum eine Emanationsmenge vorhanden, die einer

Gesamtmenge (innerhalb und außerhalb des Präparates) von $(\alpha+\beta)$ % und dem betreffenden EV entspricht, d. h. $A_{P,1}$ wäre gleich $A_{P,3}/\beta+\alpha$. Nun ist aber während der Zeit Δt_1 ein Teil der Emanation verloren gegangen, nämlich die auf Grund des vorhandenen EV entweichende Menge: $\alpha\cdot\varepsilon$. Von dieser Menge hat sich während der Einschlußzeit Δt_2 ein Teil nachgebildet, nämlich gerade soviel, wie von der in die Luft entwichenen $(\alpha\cdot\varepsilon)$ in der Zeit Δt_2 zerfallen ist (die *Gesamtmenge* an Emanation innerhalb und außerhalb des Gläschens muß sich ja immer zu der durch die Jod-Xenonkurve (Abb. 12) vorgeschriebenen Menge addieren!). Verloren gegangen ist somit nicht die Menge $\alpha\cdot\varepsilon$, sondern nur der während der Zeit Δt_2 noch nicht zerfallene (und dementsprechend im Gläschen noch nicht wieder nachgebildete) Bruchteil dieser Menge, d. h. $\alpha\cdot\varepsilon\cdot\gamma$, wobei γ der Abfall von reinem $9{\cdot}4^{h}$-Xe während der Zeit Δt_2 ist. Zur Zeit der Messung ist also im Gläschen vorhanden die Xe-Menge: $\beta+\alpha-(\alpha\cdot\varepsilon\cdot\gamma)$, d. h. $A_{P,1}$ errechnet sich aus $A_{P,3}$ nach:

$$A_{P,1}=\frac{A_{P,3}}{\beta+\alpha(1-\varepsilon\gamma)}. \tag{9}$$

α = Nachbildung von Xe (+Jodabfall) in der Zeit Δt_1 (abzulesen aus Abb. 12),

β = *zusätzliche* Nachbildung von Xe (+Jodabfall) in der Zeit Δt_2 (abzulesen aus Abb. 12),

γ = Bruchteil, auf den reines $9{\cdot}4^{h}$-Xe in der Zeit Δt_2 abfällt.

Alle diese Faktoren α, β und γ ebenso wie χ und ψ können natürlich durch Ausdrücke wie $e^{-\lambda t}$ ausgedrückt werden (vgl. S. 9). Da sie praktisch aber immer aus den im logarithmischen Maßstab aufgezeichneten Zerfallskurven abgelesen und nicht aus den λ-Werten berechnet werden, vereinfacht die benutzte Schreibweise die Formeln und das Arbeiten. Das EV wird also:

$$\varepsilon=\frac{A_{P,1}}{A_{L,1}}=\frac{A_{P,3}\cdot\chi\cdot\psi}{A_{L,3}[\beta+\alpha(1-\varepsilon\gamma)]}. \tag{10}$$

Alle Faktoren α, β usw. sind als Bruchteil, nicht in Prozent einzusetzen!

Man ersieht aus Gleichung (10) zunächst, daß das erst zu berechnende EV selbst in die Formel eingeht. Das Glied $(1-\varepsilon\gamma)$ ist aber nur ein Korrektionsglied; bei Einsatz eines angenäherten EV-Wertes (etwa 0·1 oder 1 oder 10%) kann zunächst das EV nach (10) berechnet und dann, falls notwendig, das in $(1-\varepsilon\gamma)$ eingeführte EV noch einmal korrigiert werden.

Mit Hilfe von Gleichung (10) wurde nun das EV verschiedener *AgJ*-Präparate ermittelt. Sowohl bei den Lösungen wie bei den Präparaten wurden jeweils mindestens zwei Röhrchen hergestellt und gemessen, und zudem jedes Röhrchen nach der ersten Messung wieder verschlossen und nach längerer Zeit zum zweiten Male gemessen. Die Messungen der Lösungen von Präparat *AgJ* (6) z. B. ergaben für $A_{L,1}$ die Werte:

476 erste Lösung und erste Messung
482 „ „ „ zweite „
485 zweite Lösung und erste Messung
476 „ „ „ zweite „

Die Übereinstimmung dieser zu ganz verschiedenen Zeiten gemessenen Werte ist also nach Umrechnung mittels Gleichung (8) recht gut. Für die EV-Werte aber ergab sich ein deutlicher A n s t i e g mit der Zeit ($t = \Delta t_1 + \Delta t_2$):

Das EV betrug

bei *AgJ* (4) nach $t = 4^h\ 8'$: $\varepsilon = 0{\cdot}5\%$
nach $t = 24^h\ 35'$: $\varepsilon = 1{\cdot}1\%$,
bei *AgJ* (6) nach $t = 11^h\ 21'$: $\varepsilon = 2{\cdot}0\%$
nach $t = 14^h\ 49'$: $\varepsilon = 2{\cdot}7\%$
nach $t = 40^h\ 38'$: $\varepsilon = 1{\cdot}7\%$ (?).

Abgesehen von dem wohl auf eine Fehlmessung zurückzuführenden Wert von 1·7% beim *AgJ* (6) steigen die EV-Werte mit der Zeit deutlich an. Dies ist nun auch durchaus zu erwarten: Es liegen hier nichtstationäre Verhältnisse vor, wie sie in (60) S. 211 ff. behandelt wurden. Dabei hatte sich ergeben, daß der stationäre Zustand (das von der Zeit unabhängige EV) sich in einer der Halbwertszeit der Emanation vergleichbaren Zeit einstellt. Analog zur Gleichung (60 : 64) könnte für den vorliegenden Fall der Anstieg des EV mit der Zeit zu dem schließlichen ε_∞ berechnet werden. Diese Rechenarbeit wurde aber nicht mehr durchgeführt, was durch die folgenden Ergebnisse und Überlegungen gerechtfertigt wird.

Es wurde bisher noch nicht betont, daß die EV-Messungen bei Einbau β-strahlender Halogene sich grundsätzlich von den Untersuchungen mit α-strahlenden *Ra*-Isotopen dadurch unterscheiden, daß bei ersteren das radioaktive Edelgas allein durch Diffusion und nicht durch Rückstoß aus der Substanz entweichen kann, da der β-Rückstoß zu vernachlässigen ist. Da nun die durch Diffusion entweichende Emanationsmenge sowohl von der Diffusionskonstante wie von der

Korngröße abhängt, kann grundsätzlich aus den beschriebenen EV-Messungen allein nicht die Diffusionskonstante des Edelgases ermittelt werden. Vielmehr muß die Korngröße anderweitig bekannt sein, wobei aber bei porösen Körpern weder die mikroskopisch bestimmte noch die röntgenographisch ermittelte Teilchengröße zutreffend ist (vgl. Teil III). Während also bei den Versuchen mit den natürlichen Emanationen sowohl Oberflächen wie Diffusionskonstanten aus dem EV ermittelt werden können [vgl. (60) und Teil II], kann man bei Versuchen mit durch β-Zerfall entstehenden Emanationen nur die Edelgasdiffusion (das EV) in Präparaten mit annähernd gleicher Oberfläche qualitativ vergleichen, was wenig Interesse besitzt. Anders wird es, wenn es gelingt, EV-Temperaturkurven aufzunehmen, da dann (am besten bei Messungen an vorerhitzten Präparaten) die Aktivierungswärme der Fremddiffusion aus dem Temperaturkoeffizienten der Diffusionsgeschwindigkeit berechnet werden kann und auch Änderungen der Oberflächenausbildung erkannt werden können. Eine nützliche Anwendung des *Xe* wird daher nur dann möglich sein, wenn auch EV-Temperaturkurven durchführbar sind.

β) EV-Temperaturkurven.

Die erste Frage, ob die vorhandenen Aktivitäten auch bei strömender Messung ausreichend groß seien, konnte bald in positivem Sinne beantwortet werden; und zwar wird nicht etwa nur das 10^m-*Xe*, sondern auch das $9{\cdot}4^h$-*Xe* gemessen, was daraus hervorging, daß die Aktivität im Zähler nach Aufhören der Strömung nicht mit 10 Minuten, sondern viel langsamer abnahm. Aus den Ausführungen von S. 34 über den „Spitzeneffekt" geht nun hervor, daß nach jeder Änderung der Temperatur bis zur Einstellung des konstanten Endwertes eine längere Zeit gemessen werden muß. An Stelle von Temperaturkurven müssen also Isothermen bei verschiedener Temperatur aufgenommen werden. Eine Reihe solcher Isothermen zeigt Abb. 13a. In Abb. 13b ist die aus den Endwerten der Isothermen zusammengestellte EV-Temperaturkurve gezeichnet, wobei die Meßwerte auf zwei verschiedene Weisen korrigiert wurden. Die vorhandene *Xe*-Menge ändert sich relativ schnell (vgl. Abb. 12), und alle Messungen müssen daher auf gleichen Zeitpunkt umgerechnet werden. Dabei tritt aber eine neue wesentliche Schwierigkeit auf: In welcher Weise sind die zu verschiedenen Zeiten gemessenen Aktivitäten auf gleiche Zeit umzurechnen? Mißt man beim Strömen allein $9{\cdot}4^h$-*Xe*, so ändert sich die jeweils vorhandene

Menge entsprechend der Kurve in Abb. 12, und die Messungen können danach korrigiert werden. Als Nullzeit (Anfangspunkt der Kurve, Abb. 12) ist dabei im allgemeinen die Fällungszeit anzusehen. Würde man dagegen beim Strömen allein 10^m-*Xe* messen, so wäre nur der Jodabfall von 6·6 Stunden zu berücksichtigen. In der mit Kreisen gezeichneten Kurve von Abb. 13b sind die Meßwerte mit Hilfe der Jod-Xenonkurve von Abb. 12 korrigiert, die mit Kreuzen gezeichnete Kurve zeigt das Ergebnis, wenn man die Meßwerte unter Voraussetzung eines 6·6 Stundenabfalls der *Xe*-Menge umrechnet. Je größer

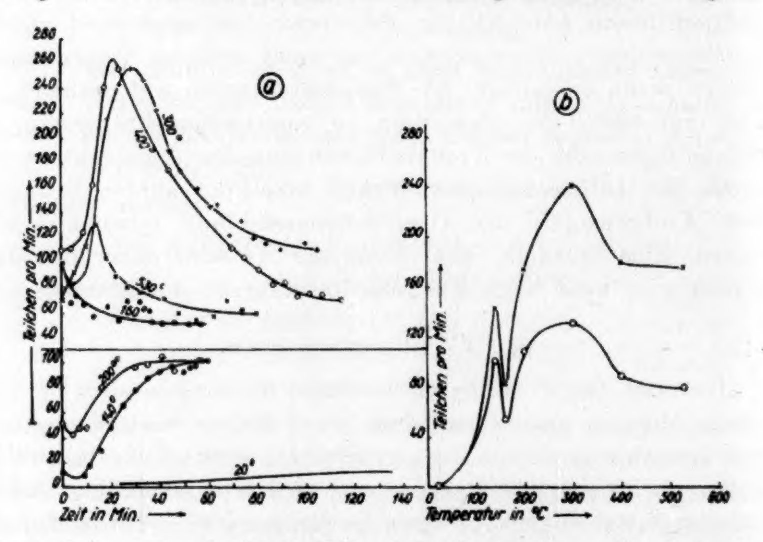


Abb. 13. Messung von *AgJ* mit $9{\cdot}4^h$-*Xe*. a) Isothermen, b) aus den Endpunkten der Isothermen konstruierte Temperaturkurve.

die Zeitspanne, desto größer wird der Unterschied zwischen den beiden Kurven.

Man sieht hiernach ein, daß die richtige Korrektion der Meßwerte von dem Verhältnis, in dem das kurzlebige und das langlebige *Xe* gemessen wird, abhängt. Dieses Verhältnis muß daher zunächst bestimmt werden, oder aber die Messung muß so eingerichtet werden, daß nur eine der beiden Emanationen gemessen wird (vgl. S. 23). Bei den Messungen darf dann die Strömungsgeschwindigkeit nicht verändert werden (etwa um die Empfindlichkeit der Messung zu variieren), da von ihr natürlich das Verhältnis zwischen kurz- und langlebiger Emanation bei der Messung stark abhängt.

Neben diesen Hinweisen auf die beträchtlichen Schwierigkeiten bei derartigen Messungen sei jedoch hervorgehoben, daß immerhin die Kurve in Abb. 13 b die praktische Durchführbarkeit von Diffusionsmessungen mit künstlich radioaktiven Edelgasen beweist. Die Kurve zeigt deutlich die Umwandlung des *AgJ* bei 145° C an, ebenso wie die in Abb. 14 zum Vergleich abgebildete Kurve, die mit *Tn* nach Einbau von *ThX* (vgl. S. 5) erhalten wurde.

Die Untersuchungen führen also bezüglich der Anwendbarkeit der künstlich radioaktiven Edelgase zu folgendem Ergebnis: Mit den zur Zeit gegebenen Mitteln ist eine Untersuchung von Jodverbindungen

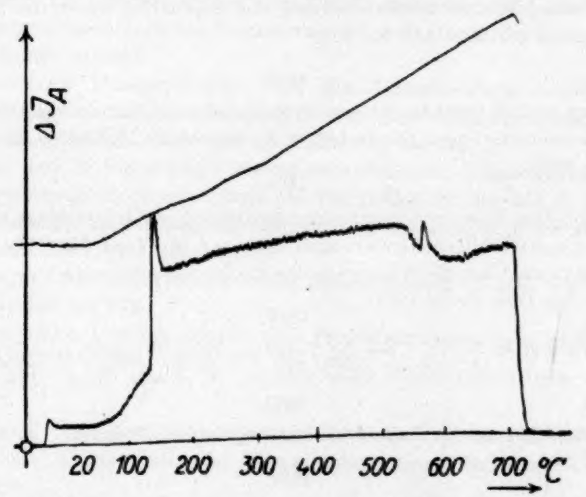


Abb. 14. EV-Temperaturkurve von mit *ThX* indiziertem *AgJ*.

mit Hilfe von künstlich radioaktivem *Xe* praktisch möglich, die Durchführung erfordert aber einen sehr großen Aufwand an Mitteln und Arbeit. Man wird daher nur dann an einen weiteren Ausbau der beschriebenen Versuche denken, wenn wesentliche chemische oder physikalische Fragestellungen vorliegen, die auf anderen Wegen nicht oder jedenfalls nicht einfacher zu lösen sind. Wesentlich vereinfacht würde sowohl die Messung, wie insbesondere die Auswertung, wenn neue Kernprozesse entdeckt würden, bei denen ein kurzlebiges radioaktives Edelgas aus einem relativ langlebigen Halogen in leicht meßbarer Intensität entsteht. Da die gemachten Erfahrungen in dem einen wie dem anderen Falle für spätere Anwendungen nützlich sein können, wurde im Vorstehenden darüber berichtet. Die Versuchs-

durchführung und Auswertung der Diffusionsversuche an Kaliumverbindungen mit dem anfangs schon erwähnten künstlich radioaktiven Argon erwiesen sich als wesentlich einfacher und führen zu auch heute schon nutzbaren Ergebnissen.

Schrifttumsverzeichnis der Untersuchungen mittels Emanationsmethoden[1]).

E. RUTHERFORD, Abgabe von Thoron aus festen Stoffen. Physik. Z. **2** (1901) 429.
L. KOLOWRAT, Über die Entwicklung von Emanation aus Radiumsalzen bei verschiedener Temperatur. C. R. Acad. Sci. Paris **145** (1907) 425 bis 428. Neue Beobachtungen über die Entwicklung der Emanation durch die Radiumsalze. Le Radium **6** (1909) 321 bis 327.

1923.

1. O. HAHN und O. MÜLLER, Eine neue Methode zum Studium der Oberfläche und Oberflächenänderungen feinverteilter Niederschläge. Z. Elektrochem. **29** (1923) 189 bis 220.

1924.

2. O. HAHN, Das Emanierungsvermögen feinverteilter Niederschläge als Mittel zur Prüfung von Oberflächenänderungen. Liebigs Ann. Chem. **440** (1924) 121 bis 139.
3. B. KERSCHKE, Über die Adsorption der Radiumemanation an Substanzen großer Oberfläche. Diss. Berlin 1924.

1927.

4. O. HAHN und M. BILTZ, Über die Vorgänge beim Trocknen und Wiederwässern einiger oberflächenreicher Niederschläge. Z. physik. Chem. **126** (1927) 323 bis 355.
5. M. BILTZ, Über die Struktur von Metalloxydgelen. Z. physik. Chem. **126** (1927) 356 bis 368.

1928.

6. O. HAHN und F. BOBEK, Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Größe von Oberflächen. Liebigs Ann. Chem. **462** (1928) 174 bis 185.

1929.

7. A. BECKER und K. H. STEHBERGER, Über die Adsorption der Radiumemanation. Ann. Physik **1** (1929) 529 bis 555.
8. O. HAHN und H. MÜLLER, Eine radioaktive Methode zur Prüfung der Eigenschaften von Gläsern. Glastechn. Ber. **7** (1929) 380 bis 383.

1930.

9. H. MÜLLER, Die Emaniermethode als Mittel zur Untersuchung oberflächenarmer Salze. Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 257 bis 278.

1931.

10. O. HAHN und G. GRAUE, Oberflächenstudien an Gelen des Thoriumoxyds und des Eisenoxyds. Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband 1931, **608** bis 619.

[1]) Vgl. S. 3.

11. G. Graue, Studien über die Oberflächenausbildung und Oberflächenänderung an Solen und Gelen des Thoriums und Eisens. Kolloid-Beih. **32** (1931) 403 bis 462.
12. F. Strassmann, Über einige neue Anwendungsmöglichkeiten der „Emaniermethode". Naturwiss. **19** (1931) 502 bis 504.

1932.

13. M. Francis, Die Adsorption von Radon durch Silicagel in Abhängigkeit vom Entwässerungszustande. Kolloid-Z. **59** (1932) 292 bis 298.

1933.

14. O. Werner, Über die Gasabgabe bearbeiteter Metalle. Z. Elektrochem. **39** (1933) 611 bis 616.

1934.

15. F. Strassmann, Untersuchungen über Oberflächengröße und Gitteränderungen kristallisierter Salze nach der Emaniermethode von Hahn. Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 353 bis 361.
16. F. Strassmann, Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Gitterstruktur und Gasdurchlässigkeit organischer Salze nach der Emaniermethode von Hahn. Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 362 bis 372.
17. O. Hahn und V. Senftner, Oberflächenstudien an Eisenoxyden nach der Emaniermethode. Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191 bis 211.
18. O. Werner, Die Anwendung der radioaktiven Legierungen in der Metallkunde. Z. Metallkde **26** (1934) 265 bis 268.
19. M. Heckter, Radiochemische Oberflächenbestimmung an Glas. Glastechn. Ber. **12** (1934) 156 bis 172.
20. R. Mumbrauer, Untersuchungen über Hydratentwässerungen nach der Emaniermethode. Z. physik. Chem. (A) **172** (1934) 64 bis 76.

1935.

21. O. Werner, Über den Zusammenhang des Emaniervermögens radiumhaltiger Metalle mit charakteristischen Eigenschaften dieser Metalle. Naturwiss. **23** (1935) 456.
22. O. Werner, Nachweis metallkundlicher Vorgänge durch radioaktive Verfahren. Z. Metallkde **27** (1935) 215 bis 219.
23. R. Jagitsch, Thermische Untersuchung an Aluminiumhydroxyd/Aluminiumoxyd nach der Emaniermethode. Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 49 bis 59.

1936.

24. O. Erbacher, Über die Struktur von Metallhydroxyden mit dem Emaniervermögen 1·00. Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 47 bis 53.
25. B. Sagortschew, Untersuchungen über die Zersetzung des Bariumoxalats nach der Emaniermethode. Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 295 bis 302.
26. R. Jagitsch, Reaktionen im festen Zustand untersucht nach der Hahnschen Emaniermethode. Mh. Chem. **68** (1936) 1 bis 9.
27. R. Jagitsch und A. Maschin, Reaktionen im festen Zustand. II. Eine Untersuchung der Bildung von Kupferferrit nach der Hahnschen Emaniermethode. Mh. Chem. **68** (1936) 101 bis 108.
28. G. Graue und R. Köppen, Untersuchung der Oberflächenentwicklung aktiver Zinkoxyde. Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936) 49 bis 56.

29. R. Jagitsch, Über die Anwendung der Hahnschen Emaniermethode zur Untersuchung von Reaktionen im festen Zustand (III. Mitteilung). Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 196 bis 200.
30. B. Sagortschew, Die stufenweise Zersetzung des sauren Bariumoxalats $BaH_2(C_2O_4) \cdot 2\ H_2O$. (Gemessen nach der Emaniermethode.) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 235 bis 240.
31. H. Kittel, Verwendung der Emaniermethode zu Untersuchungen über die Veränderungen von Oxydgemischen während des Überganges in die chemische Verbindung. Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 81 bis 92.

1937.

32. K. E. Zimens, Untersuchung polymorpher Umwandlungen bei den Erdalkalicarbonaten nach der Emaniermethode. Naturwiss. **25** (1937) 429 bis 431.
33. G. Graue und N. Riehl, Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Porenstruktur und des spezifischen Volumens amorpher und kristalliner Stoffe. Naturwiss. **25** (1937) 423 bis 425.
34. R. Mumbrauer und R. Fricke, Untersuchungen der Bildungsweise und Struktur aktiver Beryllium- und α-Eisen(III)-Oxyde mit der Emaniermethode O. Hahns und mit Röntgenlicht. Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 1 bis 19.
35. R. Mumbrauer, Untersuchung der Adsorption von Wasser und Kohlendioxyd durch aktive Oxyde mit der Emaniermethode O. Hahns. Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 20 bis 26.
36. R. Fricke und O. Glemser, Über das Ansprechen der Emaniermethode nach O. Hahn auf die Packungsdichte der Präparate. Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 27 bis 29.
37. H. J. Born, Über eine Methode zur Registrierung selbst kurzdauernder Struktur- und Oberflächenänderungen mittels des Emaniervermögens. Thermische Zersetzung des Thoroxalats. Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 256 bis 262.
38. R. Jagitsch, Untersuchung über die Kinetik der Calciumsilicatbildung. IV. Mitteilung zur Anwendung der Hahnschen Emaniermethode auf die Untersuchung von Reaktionen im festen Zustande. Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 339 bis 346.
39. K. E. Zimens, Untersuchungen über das thermische Verhalten der Erdalkalicarbonate nach der Emaniermethode. I. Monotrope Umwandlung des Calciumcarbonats. Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 231 bis 240.
40. K. E. Zimens, Untersuchungen über das thermische Verhalten der Erdalkalicarbonate nach der Emaniermethode. II. Bariumcarbonat und Strontiumcarbonat. Enantiotrope Umwandlungen. Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 241 bis 259.
41. G. Graue und N. Riehl, Untersuchungen über die Porenweite und das innere Volumen amorpher und kristalliner Stoffe. Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 365 bis 375.
42. W. Siebert, Adsorptionsuntersuchungen mit *Ra*-Emanation. Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 169 bis 184.
43. R. Fricke, F. Niermann und Ch. Feichtner, Über die Primärteilchengröße und Sekundärstruktur sowie den Wärmeinhalt verschieden aktiver γ-Aluminiumoxyde. Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2318 bis 2330.
44. W. Seith und G. Küpferle, Anwendung der Hahnschen Emaniermethoden auf metallkundliche Fragen. Z. Metallkde **29** (1937) 218 bis 222.

45. W. J. Baranow und J. G. Gratschewa, Zur Theorie der geophysikalischen Erkundung nach der Emanationsmethode. Trav. Inst. Etat Radium (URSS.) **2** (1936) 61 bis 67. Chem. Zbl. **1936** I, 1198.

46. W. J. Baranow und J. G. Gratschewa, Zur Methodik der Untersuchung der Durchlässigkeit von Gesteinen für radioaktive Emanation. Trav. Inst. Etat Radium (URSS.) **3** (1937) 117 bis 122. Chem. Zbl. **1938** I, 854.

47. A. P. Ratner, Einige Beobachtungen über den Mechanismus der Emanationsabgabe von Kristallen. Trav. Inst. Etat Radium (URSS.) **3** (1937) 135 bis 140.

1938.

48. J. G. Gratschewa, Der Einfluß der Struktur und Porosität von Gesteinen auf die Diffusion der radioaktiven Emanation. Trav. Inst. Etat Radium (URSS.) **4** (1938) 228 bis 233. Chem. Zbl. **1939** II, 3684.

49. W. J. Baranow und J. G. Gratschewa, Über den radioaktiven Gasaustausch zwischen dem Erdboden und der Atmosphäre. Bull. Acad. Sciences (URSS.) **1938**, 43 bis 52.

50. R. Jagitsch, Untersuchung am System *MgO* | Wasser. Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 215 bis 220.

51. R. Fricke und Ch. Feichtner, Über die Prüfung von aktivem MgO, γ-Al_2O_3, γ-Fe_2O_3 und ZnO mit der Emaniermethode O. Hahns. Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer Meßmethoden. Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 133 bis 144.

52. R. Fricke und F. R. Meyer, Über den Wärmeinhalt verschiedener Zerteilungsgrade des Goldes. Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 409 bis 429.

53. B. Sagortschew, Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. I. Verhalten von $BaCrO_4$ und $MgNH_4PO_4$. Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 31 bis 41.

54. H. Götte, Das Verhalten des Eisen(III)- und Thoriumhydroxyds in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und Herstellung, untersucht nach der Emaniermethode von O. Hahn. Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 207 bis 230.

55. Cl. Lieber, Über die stufenweise Entwässerung von Erdalkalihalogeniden, geprüft nach der Emaniermethode. Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 153 bis 166.

56. K. E. Zimens, Zur Emaniermethode. 1. Das thermische Verhalten der Erdalkalicarbonate. 2. Die Möglichkeit der Bestimmung von Diffusionskonstanten und von Korngrößen aus dem Emaniervermögen. Z. Elektrochem. **44** (1938) 590 bis 594.

57. R. Fricke, E. Gwinner und Ch. Feichtner, Über Wärmeinhalt und Gitterzustand verschieden aktiver Formen von CuO und über die Bildungswärme des $Cu(OH)_2$. Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1744 bis 1754.

58. B. Sagortschew, Über das thermische Verhalten mancher für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. II. CaC_2O_4 und SrC_2O_4. Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 153 bis 161.

59. G. Graue und N. Riehl, Diffusionsverhalten und Aktivierung des Zinksulfides. Angew. Chem. **51** (1938) 873.

1939.

60. S. Flügge und K. E. Zimens, Die Bestimmung von Korngrößen und Diffusionskonstanten aus dem Emaniervermögen. (Die Theorie der Emaniermethode.) Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 179 bis 220.

61. L. G. Cook, Untersuchungen über Chrom- und Eisenhydroxyde und ihre Bedeutung für die Emaniermethode. Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 221 bis 239.
62. Cl. Lieber, Über strukturelle Veränderungen von entwässertem Bariumchlorid beim weiteren Erhitzen. Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 240 bis 248.
63. D. Balarew und N. Kolarow, Der disperse Bau der festen Realsysteme und seine thermodynamische Begründung. (Versuche an $CaCO_3$ und $BaSO_4$.) Kolloid-Z. **88** (1939) 161 bis 171.
64. R. Fricke und H. J. Bückmann, Weitere Untersuchungen an aktiven Stoffen mit der Emaniermethode O. Hahns. (Versuche mit MgO, γ-Fe_2O_3 und CuO.) Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1199 bis 1206.
65. J. A. Hedvall, E. Brazée und R. Jagitsch, Diskontinuierliche Änderungen des Fehlbauzustandes oder der Partikelbeweglichkeit und ihr Einfluß auf die chemische Reaktionsfähigkeit von Kupfer(I)-sulfid. Ing. Vet. Akad. **1939**: 4, 11 bis 16.
66. R. Jagitsch, Fehlbauerscheinungen fester Stoffe, untersucht an Manganoxyden nach der Hahnschen Emaniermethode. Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 209 bis 215.
67. G. Graue und N. Riehl, Diffusionsverhalten und Porenstruktur des Eisenoxyds. Angew. Chem. **52** (1939) 112.

1940.

68. H. Götte, Das Verhalten des Eisen(III)-hydroxyds, untersucht nach der Emaniermethode. II. Mitteilung. Über den Einfluß geringer Mengen Kieselsäure. Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 216 bis 228.
69. K. E. Zimens, Eine vollautomatische Emanierapparatur. Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 94 bis 104.
70. R. Jagitsch, Über den Zusammenhang zwischen dem Temperaturinkrement des Emaniervermögens und der Ionenbeweglichkeit in festen Salzen. Ing. Vet. Akad. **1940**: 1, 1 bis 8.
71. R. Jagitsch, Messungen von Ionenbeweglichkeit in elektronischen Halbleitern mittels der Emaniermethode. Ing. Vet. Akad. **1940**: **3**, 1 bis 8.
72. K. E. Zimens, Magnetische Messungen an aktiven Aluminiumoxyden und -hydroxyden. Svensk kem. T. **52** (1940) 217 bis 222.
73. G. Graue und H. W. Koch, Die Diffusion von Gasen in festen Körpern, untersucht am Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd. Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 984 bis 995.
74. Cl. Lieseberg, Radioaktive Untersuchungen an Lösungen und Pulvern (Adsorptionsmessungen an ZnS-Phosphoren). Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 269 bis 287.
75. W. Schröder, Über die Umwandlungs- und Reaktionsvorgänge beim Erhitzen von γ-Eisenhydroxyd und Cadmiumcarbonat sowie von stöchiometrischen Gemischen beider. I. Z. Elektrochem. **46** (1940) 680 bis 697.

1941.

76. W. Schröder, Über die Umwandlungs- und Reaktionsvorgänge beim Erhitzen von γ-Eisenhydroxyd und Cadmiumcarbonat sowie von stöchiometrischen Gemischen beider. II. Z. Elektrochem. **47** (1941) 196 bis 207.

77. J. D. Kurbatov, Ermittlung der Größe der Oberfläche von Katalysatoren kubischer Form nach der Emaniermethode. J. physic. Chem. **45** (1941) 851 bis 866.

1942.

78. W. Schröder, H. Schmäls, Die Umwandlungs- und Reaktionsvorgänge vor und während der Bildung von Zinkeisenspinell aus carbonathaltigem β-Zinkhydroxyd und γ-Eisenhydroxyd. I. Das thermische Verhalten von β-Zinkhydroxyd. Z. Elektrochem. **48** (1942) 241 bis 255.
79. W. Schröder, H. Schmäls, Die Umwandlungs- und Reaktionsvorgänge vor und während der Bildung von Zinkeisenspinell aus carbonathaltigem β-Zinkhydroxyd γ-Eisenhydroxyd. II. Das thermische Verhalten des Gemisches von indiziertem carbonathaltigem β-Zinkhydroxyd und γ-Eisenhydroxyd. Z. Elektrochem. **48** (1942) 301 bis 311.
80. K. E. Zimens, Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. (Praxis und quantitative Anwendungen der Emaniermethode.) I. Die praktische Durchführung der Messungen. Z. physik. Chem. (A) **191** (1942) 1 bis 53.
81. K. E. Zimens, Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. (Praxis und quantitative Anwendungen der Emaniermethode.) II. Die Auswertung der Messungen. Z. physik. Chem. (A) **191** (1942) im Druck.

Zusammenfassende Übersichten.

I. O. Hahn, Untersuchung oberflächenreicher Substanzen nach radioaktiven Methoden und ihre Anwendung auf chemische und radioaktive Probleme. Naturwiss. **12** (1924) 1140 bis 1145.
II. O. Hahn, Die Emaniermethode als Hilfsmittel bei chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen. Naturwiss. **17** (1929) 295 bis 296.
III. O. Hahn, Die radioaktiven Substanzen im Dienste chemischer und physikalisch-chemischer Forschung. S.-B. Preuß. Akad. Wiss. **26** (1929) 5 bis 10.
IV. O. Hahn, Radioaktivität und chemische Elementarprozesse. Z. Elektrochem. **38** (1932) 515 bis 518.
V. O. Hahn, Die Verwendung der radioaktiven Elemente und Atomarten in der Chemie. Handbuch der Physik **22**, 1 (1933) 323 bis 325.
VI. O. Hahn, Die Anwendung radioaktiver Methoden in der Chemie. Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 156 bis 163.
VII. H. Käding und N. Riehl, Radioaktive Methoden im Dienste chemischer und technischer Probleme. Angew. Chem. **47** (1934) 268 bis 270.
VIII. O. Hahn, Applied Radiochemistry. Ithaca New York 1936, S. 191 bis 257.
IX. O. Hahn, Die Emaniermethode als Hilfsmittel chemischer Forschung. Tekn. Samf. Handl. (Göteborg) **1939**, 142 bis 144.
X. R. Jagitsch, O. Hahns Emaniermethode als Hilfsmittel zur Untersuchung des strukturellen Aufbaues und der Umsetzungen fester Stoffe. Ing. Vet. Akad. **1939**: 4, 3 bis 9.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Die potentiometrische Bestimmung des Löslichkeitproduktes von Manganhydroxyd.

Von

Reino Näsänen.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 6. 3. 42.)

Das Konzentrations-Löslichkeitsprodukt des Manganhydroxyds wird bei verschiedenen *NaCl*- und *KCl*-Gehalten aus dem Minimumwert der Pufferkapazität bestimmt. Für das thermodynamische Löslichkeitsprodukt wurde nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie aus den gemessenen Werten der Wert $1{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$ (25° C) berechnet. Die Elektrolytwirkung entspricht der DEBYE-HÜCKELschen Gleichung.

Die Titrationskurve bei der Bestimmung von $MnCl_2$ mit Alkalihydroxyd wird näher untersucht. Es wird festgestellt, daß die Kurve bei überschüssigem $MnCl_2$ nicht der Theorie entspricht. Dies beruht auf der Mitfällung von basischen Chloriden. Diese Mitfällung verursacht, daß eine gut reproduzierbare Titrationskurve nur dann erhalten wird, wenn Alkalihydroxyd mit $MnCl_2$ titriert wird. Die theoretische Verschiebung des Titrationsendpunktes kann man in diesem Falle praktisch vernachlässigen, wie auch experimentell bestätigt wurde.

Ferner wird der Einfluß von Alkalicarbonatzusätzen untersucht. Es wird gezeigt, daß sich die beobachtete Carbonatwirkung unter Heranziehung der Ionen HCO_3^- und $MnHCO_3^+$ sehr gut erklären läßt. Für die Dissoziationskonstante des Ions $MnHCO_3^+$ (die zweite Dissoziationskonstante von Manganhydrocarbonat) wird der Wert $3 \cdot 10^{-4}$ ($\mu = 0{\cdot}29$) erhalten.

Einleitung.

Bei der Titration von Magnesiumchlorid mit Alkalihydroxyd stellt sich das Potential nach den einzelnen Reagenzzusätzen sehr langsam ein[1]). Wenn man jedoch die Richtung der Titration wechselt, d. h. wenn man Alkalihydroxyd mit Magnesiumchlorid titriert, stabilisiert sich das Potential viel schneller. Diese Tatsachen folgen offenbar daraus, daß im ersten Fall leichter basische Salze mitgefällt werden. Bei der fortgesetzten Untersuchung der Löslichkeit von schwerlöslichen Metallhydroxyden, worüber im folgenden berichtet wird, zeigte es sich, daß das oben Gesagte auch in bezug auf das Manganhydroxyd gilt. Insbesondere erwies sich, daß der Minimumwert der Pufferkapazität auch in diesem Fall, wie bei Säure-Basen-Gleichgewichten[2]), einen reproduzierbaren und zuverlässigen Wert für die Gleichgewichtskonstante liefert.

---

[1]) NÄSÄNEN, Z. physik. Chem. (A) **188** (1941) 272. [2]) KILPI, Suomen Kemistilehti (B) **9** (1936) 7; Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 116; (A) **179** (1937) 371; KILPI und MERETOJA, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 371.

Das Löslichkeitsprodukt des Manganhydroxyds in *NaCl*- und *KCl*-Lösungen.

Die Titrationen wurden im allgemeinen auf die in den vorigen Arbeiten des Verfassers[1]) angegebene Weise ausgeführt. Da die Anwesenheit von Sauerstoff die Reproduzierbarkeit der Versuche stark verringerte, wurde letzterer durch Durchleiten von Wasserstoff aus den Lösungen vertrieben, und die Lösungen wurden dauernd unter einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt. In den erhaltenen Niederschlägen war keine oder eine sehr schwache Braunfärbung wahrzunehmen.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1. pK_l in *NaCl*-Lösungen.

$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^4$	pK_l	
0'107	4'85	12'461	
0'176	5'54	12'288	12'283
0'176	5'56	12'283	
0'176	5'62	12'269	
0'299	6'05	12'173	
0'500	6'79	12'023	12'012
0'500	6'90	12'002	
0'988	7'66	11'866	
1'50	6'41	12'098	

Tabelle 2. pK_l in *KCl*-Lösungen.

$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^4$	pK_l
0'500	6'73	12'035
0'962	6'94	11'996
1'47	5'46	12'308

Darin bedeuten: μ die Ionenstärke der Lösung im Wendepunkt, P den Minimumwert der Pufferkapazität, p_{K_l} den negativen Logarithmus des Löslichkeitsproduktes.

Als Mangansalz wurde Manganchlorid verwendet. Da sich das Potential beim Eingießen von Manganchloridlösung in Alkalihydroxydlösung schneller einstellte, wurde im allgemeinen auf diese Weise titriert. Die Versuche wurden unter Verwendung eines Wasserthermostaten bei 25° C ausgeführt.

Das Konzentrations-Löslichkeitsprodukt wurde nach der Beziehung[2]):

$$K_l = 3{\cdot}03 \cdot 10^{-3} P \tag{1}$$

[1]) Näsänen, Z. physik. Chem. (A) **188** (1941) 272; (A) **190** (1942) 183.

[2]) Näsänen, Z. physik. Chem. (A) **188** (1941) 272.

berechnet. Zur Berechnung des thermodynamischen Löslichkeitsproduktes wurde, wie früher, die aus der DEBYE-HÜCKELschen Theorie stammende Gleichung[1]):

$$pK_{l,0} = pK_l + \frac{3{\cdot}04\sqrt{\mu}}{1 + a\sqrt{\mu}} - B\mu \tag{2}$$

herangezogen. Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden für $pK_{l,0}$, a und B folgende Werte ermittelt:

	pK_l	a	B
($NaCl$)	12·723	1·74	0·280
(KCl)	12·723	1·91	0·340

Für das thermodynamische Löslichkeitsprodukt ergibt sich hieraus der Wert

$$K_{l,0} = 1{\cdot}89 \cdot 10^{-13}.$$

Nach der Beziehung:

$$a = 0{\cdot}329 \cdot 10^8\, a \tag{3}$$

wurde für den Ionendurchmesser in $NaCl$-Lösungen der Wert $a = 5{\cdot}3$ Å und in den KCl-Lösungen der Wert $a = 5{\cdot}8$ Å berechnet.

Abb. 1. pK_l als Funktion von $\sqrt{\mu}$.

In Abb. 1 ist pK_l als Funktion von $\sqrt{\mu}$ aufgetragen. Die Kurven sind unter Verwendung der berechneten Koeffizientenwerte nach der Gleichung (2) gezeichnet worden.

Für die Löslichkeit von $Mn(OH)_2$ in Wasser werden in der Literatur folgende Werte mitgeteilt: SACKUR und FRITZMANN[2]) 2·15 · 10^{-5} bei 18° C, HERZ[3]) 6 · 10^{-5}, TAMM[4]) 2 · 10^{-4} und BODLÄNDER[5]) 2·5 · 10^{-4} bei 18° C. Das Löslichkeitsprodukt des Manganhydroxyds ist früher von SACKUR und FRITZMANN[2]) (4 · 10^{-14} bei 18° C), von BRITTON[6]) (1·3 · 10^{-14} bei 18° C) sowie kürzlich von FOX, SWINEHART und

[1]) NÄSÄNEN, Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 272. [2]) SACKUR und FRITZMANN, Z. Elektrochem. 15 (1909) 845. [3]) HERZ, Z. anorg. allg. Chem. 22 (1900) 279. [4]) TAMM, Z. physik. Chem. 74 (1910) 496. [5]) BODLÄNDER, Z. physik. Chem. 27 (1898) 55. [6]) BRITTON, J. chem. Soc. London 127 (1925) 2118.

Garret[1]) ($1{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$ bei 25° C) bestimmt worden. Der letzterwähnte Wert für K_l stimmt sehr gut mit meinem Wert überein. Die beiden anderen Werte für K_l sind dagegen viel kleiner als mein Wert.

Britton hat die $O\bar{H}$- und Mn^{2+}-Konzentrationen bei Beginn der Fällung potentiometrisch bestimmt und mit Hilfe dieser Werte das Löslichkeitsprodukt berechnet. Um die Erklärung für diesen großen Unterschied zwischen meinem und Brittons Wert zu finden, wurde die ganze Titrationskurve einer Untersuchung unterzogen.

Aus der Elektroneutralität der Lösung folgt für die Titrationskurve die Gleichung:

$$c_{Mn} = c_B - [O\bar{H}] + \frac{2\,K_l}{[O\bar{H}]^2}, \tag{4}$$

worin c_{Mn} die Normalität der Lösung in bezug auf das Cl-Ion und c_B in bezug auf das Alkaliion bedeutet. D. h. c_{Mn} ist die „stöchiometrische" Normalität der Lösung in bezug auf Manganchlorid und c_B in bezug auf Alkalihydroxyd. Wenn Alkalihydroxyd im Überschuß vorhanden ist, gilt annähernd die Gleichung:

$$(c_B - c_{Mn})_1 = [O\bar{H}]_1. \tag{5}$$

Ist dagegen Manganchlorid im Überschuß vorhanden, so erhält man:

$$(c_{Mn} - c_B)_2 = \frac{2\,K_l}{[O\bar{H}]_2^2}. \tag{6}$$

Andererseits ist

$$\log [O\bar{H}]_1 - \log [O\bar{H}]_2 = \frac{\Delta E}{59{\cdot}1}. \tag{7}$$

Aus den Gleichungen (5), (6) und (7) folgt:

$$pK_l = \log 2 + \frac{2\,\Delta E}{59{\cdot}1} - 2 \log (c_B - c_{Mn})_1 - \log (c_{Mn} - c_B)_2. \tag{8}$$

Nach dieser Gleichung kann man somit das Löslichkeitsprodukt berechnen, wenn der Endpunkt der Titration und der Potentialunterschied der Kurvenpunkte 1 und 2 bekannt sind. Eine Voraussetzung ist ferner, daß die Punkte 1 und 2 genügend weit von dem Wendepunkt liegen[2]).

In Tabelle 3 ist beispielsweise eine Titration wiedergegeben, die zwecks Bestimmung der Pufferkapazität ausgeführt wurde. Eine vollständigere Titration ist in Tabelle 4 dargestellt. In den Tabellen bedeuten:

---

[1]) Fox, Swinehart und Garret, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1779.

[2]) Die Veränderung der Elektrolytstärke kann man in diesen Betrachtungen vernachlässigen.

C_{NaOH}, C_{MnCl_2} die Normalitäten der verwendeten Lösungen,
a_{NaOH} die hinzugefügte Menge der $NaOH$-Lösung in cm³,
a_{MnCl_2} die hinzugefügte Menge der $MnCl_2$-Lösung am Wendepunkt in cm³,
V_e das Endvolumen der Titration in cm³,
ΔE_{max} den maximalen Potentialsprung in mV,
Δa den einzelnen Zusatz von $MnCl_2$-Lösung.

Die während der Titration hinzugefügten Mengen der $MnCl_2$-Lösung sind in Tropfen (t) und in cm³ (a) angegeben. In Tabelle 4 ist das Volumen der Titrierlösung während der Titration mit V bezeichnet.

Tabelle 3. $C_{NaOH} = 0{\cdot}0843$. $C_{MnCl_2} = 0{\cdot}0436$. $a_{NaOH} = 21{\cdot}4$. $a_{MnCl_2} = 0{\cdot}627$.

t	a	E	ΔE
	16·3 (0·1090 n.)		
0	0·424	933·4	
			6·2
5	0·513	927·2	
			6·7
10	0·602	920·5	
			6·9
15	0·690	913·6	
			6·4
20	0·779	907·2	

$\Delta a = 0{\cdot}0885$. $\Delta E_{max} = 6{\cdot}946$. $V_e = 58{\cdot}3$. $P = 5{\cdot}62 \cdot 10^{-4}$. $pK_l = 12{\cdot}269$. $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}107$.

Tabelle 4. $C_{KOH} = 0{\cdot}08540$. $C_{MnCl_2} = 1{\cdot}000$. $a_{KOH} = 50{\cdot}0$. $a_{MnCl_2} = 2{\cdot}773$.

Nr.	a	E	V
1	0·410	1063·7	55·41
2	0·600	1061·9	55·60
3	0·900	1058·3	55·90
4	1·200	1053·8	56·20
5	1·500	1048·9	56·50
6	2·000	1036·5	57·00
7	2·300	1024·4	57·30
8	2·660	986·6	57·66
9	2·722	962·4	57·72
10	2·790	900·4	57·79
11	2·858	877·4	57·86
12	3·000	860·1	58·00
13	3·108	853·3	58·11
14	3·200	849·1	58·20
15	3·500	837·7	58·50
16	3·700	832·2	58·70
17	3·800	830·2	58·80
18	4·300	823·5	59·30
19	5·000	814·2	60·00

$V_e = 57{\cdot}77$. $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}500$.

Mit Hilfe der Werte aus Tabelle 4 kann man nun pK_l nach der Gleichung (8) berechnen. Wenn z. B. der Punkt 5 mit den Punkten der anderen Kurvenhälfte kombiniert wird, erhält man folgende Wertreihe:

12·24, 12·34, 12·46, 12·49, 12·66, 12·73, 12·76 12·82, 12·97.

Es ist gleichgültig, welcher Punkt auf der Kurvenhälfte gewählt wird, der dem Alkalihydroxydüberschuß entspricht. Man erhält in allen Fällen eine innerhalb der Versuchsfehler gleiche Reihe. In Abb. 2 ist auf diese Weise berechnete pK_l als Funktion von $\sqrt{(c_{Mn} - c_B)_2}$ aufgetragen. Wie ersichtlich, wächst pK_l mit wachsender Entfernung der Punkte vom Wendepunkt. Die Titrationskurve kann somit bei überschüssigem Alkalihydroxyd durch die Gleichung (4) dargestellt werden. Bei überschüssigem Manganchlorid weicht die experimentelle

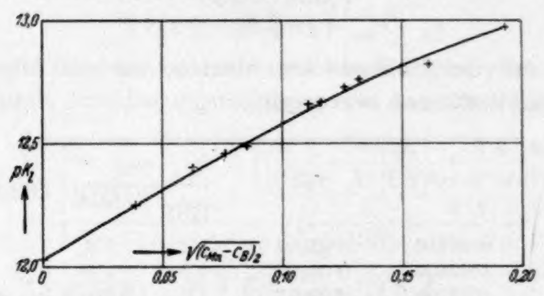


Abb. 2. Die Abweichung der experimentellen Titrierkurve von der theoretischen.

Kurve von der theoretischen ab. Diese Abweichung ist noch viel größer, wenn man die Titrationsrichtung wechselt. Es ist offenbar, daß bei überschüssigem Manganchlorid basische Chloride mitgefällt werden. Besonders groß gestaltet sich diese Mitfällung bei der Titration mit Alkalihydroxyd, was auch verständlich ist. Die erwähnte Mitfällung bewirkt, daß das System bei überschüssigem Manganchlorid kaum ein wahres Gleichgewicht erreichen kann, da ja das Potential noch nach mehreren Stunden im Steigen begriffen ist. Der Minimumwert der Pufferkapazität ist offenbar theoretisch richtig, wenn mit Manganchlorid titriert wird; denn das Potential stellt sich damals im Wendepunkt schnell, und man erhält den gleichen Wert für die Pufferkapazität, wenn man zunächst mit Manganchlorid am Wendepunkt etwas vorbei und dann mit Alkalihydroxyd zurücktitriert.

Auf Grund der obigen Ergebnisse kann man behaupten, daß das aus dem Minimumwert der Pufferkapazität berechnete Löslichkeits-

produkt zuverlässig ist, daß aber die Werte, die sich auf die Potentialbestimmungen in überschüssigem Manganchlorid gründen, im allgemeinen viel zu klein sind[1]). Hieraus erklärt sich die Kleinheit von BRITTONS Wert. Die gute Übereinstimmung des Wertes von FOX, SWINEHART und GARRET mit meinem Wert kommt offenbar daraus, daß in beiden Fällen keine basischen Salze gebildet werden.

Die Adsorption und die Okklusion können in gewissen Fällen die Titrationskurve um den Wendepunkt herum abflachen[2]). In dem vorliegenden Falle kommen diese Erscheinungen kaum in Betracht, da eine Vermehrung der Niederschlagsmenge von der gewöhnlichen bis auf die fünffache in dem Minimumwert der Pufferkapazität nicht in Erscheinung trat.

Die theoretische Verschiebung des Titrationsendpunktes[3])

$$c_B - c_{Mn} = 1{\cdot}5\sqrt[3]{K_l} = 0{\cdot}217\,P$$

stimmt gut mit der beobachteten überein, wie aus folgenden drei sehr genauen Titrationen hervorgeht:

c_B	c_{Mn}	$(c_B - c_{Mn}) \cdot 10^4$ ber.	$(c_B - c_{Mn}) \cdot 10^4$ beob.
0·03106	0·03093	1·2	1·3
0·03106	0·03092	1·2	1·4
0·03106	0·03092	1·2	1·4

Praktisch kann man diese Verschiebung vernachlässigen. Es ist somit möglich, Mangan alkalimetrisch genau zu bestimmen. Dabei ist Alkalihydroxyd mit Manganchlorid zu titrieren.

Die Carbonatwirkung.

Wie bei der Titration von Alkalihydroxyd mit Magnesiumchlorid[4]), ist der Einfluß der Alkalicarbonatzusätze auf die Form der Titrationskurve auch bei der alkalimetrischen Manganbestimmung bedeutend. Daher wurden auch in diesem Falle eine Reihe Titrationen mit carbonathaltiger Alkalihydroxydlösung ausgeführt. Bei allen diesen Titrationen wurde ein und dieselbe bestimmte Menge $NaOH$ verbraucht, während die Molarität der Lösung in bezug auf Natrium-

---

[1]) Vgl. auch HUME und STONE, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1197. [2]) Vgl. LANGE und BERGER, Z. Elektrochem. **36** (1930) 171. [3]) NÄSÄNEN, Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 272. [4]) NÄSÄNEN, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 183.

carbonat variiert wurde. Durch passende $NaCl$-Zusätze wurde erreicht, daß die Ionenstärke der Lösung in allen Versuchen konstant blieb. Daher waren auch die Konzentrations-Dissoziationskonstanten in allen Versuchen gleich groß. Wie früher, wurde mit $MnCl_2$-Lösung titriert.

Um diese Carbonatwirkung vollständig zu erklären, muß man auch hier neben der Reaktion:

$$H^+ + CO_3^{=} = HCO_3^- \tag{9}$$

die Reaktion:

$$Mn^{2+} + HCO_3^- = MnHCO_3^+ \tag{10}$$

berücksichtigen. Die entsprechenden Gleichgewichtsgleichungen lauten:

$$\frac{[O\bar{H}][HCO_3^-]}{[CO_3^{=}]} = \frac{K_W}{K_2} = K', \tag{11}$$

$$\frac{[Mn^{2+}][HCO_3^-]}{[MnHCO_3^+]} = K''. \tag{12}$$

Die zweite Dissoziationskonstante von Manganhydrocarbonat K'' läßt sich durch Annäherungsrechnung aus den Gleichungen[1]):

$$P = 2{\cdot}303 \left\{ [O\bar{H}] + \frac{4\,K_l}{[O\bar{H}]^2} + \frac{\left(\frac{K'}{[O\bar{H}]} + \frac{9\,K_l K'}{K''[O\bar{H}]^3} + \frac{4\,K'^2 K_l}{K''[O\bar{H}]^4}\right) c}{\left(1 + \frac{K'}{[O\bar{H}]} + \frac{K' K_l}{K''[O\bar{H}]^3}\right)^2} \right\}, \tag{13}$$

$$[O\bar{H}] = \sqrt[4]{8\,K_l [O\bar{H}] + \frac{27\,K' K_l c}{K''} \cdot \frac{1 + F}{\left(1 + \frac{K'}{[O\bar{H}]} + \frac{K' K_l}{K''[O\bar{H}]^3}\right)^3}} \tag{14}$$

berechnen. Hierin bedeutet c die stöchiometrische Molarität der Lösung in bezug auf Alkalicarbonat. In der letzten Gleichung bedeutet:

$$F = \frac{K''[O\bar{H}]^2}{27\,K_l} - \frac{K' K''[O\bar{H}]}{27\,K_l} + \frac{20\,K'}{27[O\bar{H}]} + \frac{8\,K'^2}{27[O\bar{H}]^2} - \frac{K' K_l}{K''[O\bar{H}]^3} - \frac{8\,K'^2 K_l}{27\,K''[O\bar{H}]^4}. \tag{15}$$

Die Verschiebung des Titrationsendpunktes kann aus der Gleichung:

$$c_{Mn} = c_B - [O\bar{H}] + \frac{2\,K_l}{[O\bar{H}]^2} + \frac{\left(\frac{K'}{[O\bar{H}]} + \frac{3\,K' K_l}{K''[O\bar{H}]^3}\right) c}{1 + \frac{K'}{[O\bar{H}]} + \frac{K_l K'}{K''[O\bar{H}]^3}} \tag{16}$$

berechnet werden.

Um den Anteil des Ions $MnHCO_3^+$ an der Carbonatwirkung klarzulegen, wurden die Pufferkapazität und die $O\bar{H}$-Konzentration im Wendepunkt aus den Gleichungen berechnet, die sich aus den obigen

ergeben, wenn $K''=\infty$ gesetzt wird. In diesen Gleichungen wird also das Ion $MnHCO_3^+$ nicht berücksichtigt. Diese Gleichungen lauten:

$$P = 2{\cdot}303 \left\{ [O\bar{H}] + \frac{4K_l}{[O\bar{H}]^2} + \frac{\frac{K'}{[O\bar{H}]}\cdot c}{\left(1+\frac{K'}{[O\bar{H}]}\right)^2} \right\}, \tag{17}$$

$$[O\bar{H}] = \sqrt[3]{8K_l + \frac{[O\bar{H}]K'c\left(1-\frac{K'}{[O\bar{H}]}\right)}{\left(1+\frac{K'}{[O\bar{H}]}\right)^3}}. \tag{18}$$

Die Konstante K_l wurde aus der Gleichung (2) und K' aus den Gleichungen:

$$pK_W = 13{\cdot}980 - \frac{\sqrt{\mu}}{1+1{\cdot}70\sqrt{\mu}} + 0{\cdot}180\,\mu, \tag{19}$$

$$pK_2 = 10{\cdot}330 - \frac{\sqrt{\mu}}{1+1{\cdot}50\sqrt{\mu}} + 0{\cdot}147\,\mu \tag{20}$$

berechnet. Die Gleichungen gründen sich auf die Messungen von Kilpi[1]). Es sei erwähnt, daß der obige Wert $pK_{2,0}=10{\cdot}330$ mit den Messungen von Kolthoff und Bosch[2]) und von Harned und Scholes[3]) übereinstimmt.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse hinsichtlich der Carbonatwirkung zusammengefaßt. Darin bedeutet ΔpaH die durch die Carbonatzusätze verursachte paH-Veränderung des Wendepunktes, welche aus dem Potentialunterschied berechnet wurde. Die pH-Veränderung ΔpH wurde mit Hilfe der Gleichung (14) ($K''=3\cdot10^{-4}$) und der Gleichung (18) ($K''=\infty$) ermittelt.

Tabelle 5. $\sqrt{\mu}=0{\cdot}540$. $K_l=1{\cdot}10\cdot10^{-12}$. $K'=1{\cdot}06\cdot10^{-4}$.

$c\cdot10^3$	$P\cdot10^3$	$K''\cdot10^4$	ΔpH		ΔpaH	$(c_B-c_{Mn})\cdot10^4$	
			$K''=3\cdot10^{-4}$	$K''=\infty$		ber.	beob.
0·431	1·07	2·8	0·11	0·02	0·08	1·0	−1·4
0·861	1·32	3·3	0·18	0·05	0·17	0·5	−1·4
1·72	1·79	2·9	0·28	0·13	0·24	−0·15	−2·9
4·32	2·81	2·8	0·45	0·34	0·48	−1·13	−3·0
8·65	4·00	—	0·59	0·54	0·57	−2·15	−1·5
17·5	5·80	—	0·76	0·74	0·80	−2·80	−1·0

[1]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 464; (A) **173** (1935) 427.
[2]) Kolthoff und Bosch, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47** (1928) 819.
[3]) Harned und Scholes, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1706.

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß aus den vier ersten Versuchen für K'' im Mittel der Wert $3 \cdot 10^{-4}$ erhalten wird. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist sehr gut. Aus den zwei anderen Titrationen kann man die Konstante K'' nicht mehr berechnen, weil hier einerseits der Wert der Pufferkapazität groß und andererseits der Anteil des Ions $MnHCO_3^+$ an der Carbonatwirkung schon klein ist.

Die berechnete und beobachtete Verschiebung des Titrationsendpunktes $c_B - c_{Mn}$ fallen innerhalb der Versuchsfehler, wie aus Tabelle 5 ersichtlich.

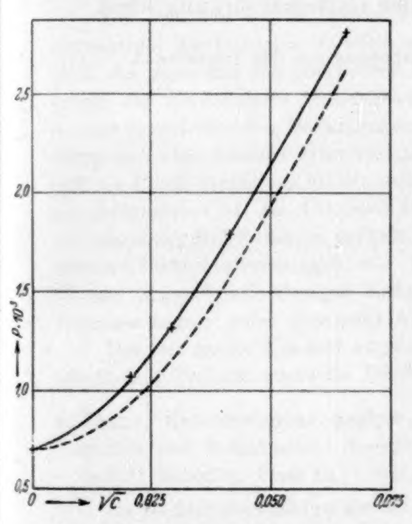


Abb. 3. Die Carbonatwirkung auf die Pufferkapazität.

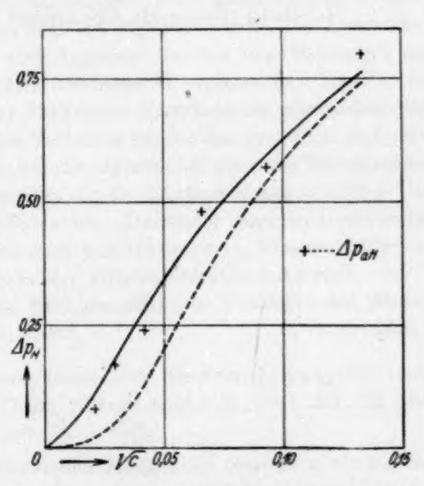


Abb. 4. Die Carbonatwirkung auf p_H des Wendepunktes.

In Abb. 3 ist die Pufferkapazität und in Abb. 4 sind ΔpaH und ΔpH als Funktionen von $\sqrt{c}$ aufgetragen. Die ausgezogenen Kurven sind unter der Voraussetzung $K'' = 3 \cdot 10^{-4}$ und die gestrichelten Kurven unter der Voraussetzung $K'' = \infty$ gezeichnet worden. Die gemessenen Werte sind durch Kreuze markiert.

Aus Abb. 3 ersieht man, daß die nach den Gleichungen (13) und (14) berechneten P-Werte sehr gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Die unter der Voraussetzung $K'' = \infty$ berechneten P-Werte unterscheiden sich deutlich von den gemessenen. Auch die Kurven in Abb. 3 lassen erkennen, daß das Ion $MnHCO_3^+$ einen gewissen Anteil an der Carbonatwirkung besitzt. Wie schon erwähnt,

nimmt der Anteil des Ions $MnHCO_3^+$ an der Carbonatwirkung mit wachsendem Carbonatgehalt ab.

Eine Vermehrung der Niederschlagsmenge bis auf die fünffache hatte keinen Einfluß auf den Minimumwert der Pufferkapazität. Dies spricht dafür, daß die Adsorption und die Okklusion keine nennenswerte Wirkung auf die Ergebnisse ausüben.

Die Carbonatwirkung bei der Titration von Alkalihydroxyd mit Manganchlorid wird also unter Heranziehung der Ionen HCO_3^- und $MnHCO_3^+$ sehr gut aufgeklärt. Bei größeren Carbonatgehalten ist doch der Anteil des Ions $MnHCO_3^+$ an der Carbonatwirkung klein.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Bücherschau.

H. Harms, Die Dichte flüssiger und fester Stoffe. Heft 4 der Sammlung: Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft. Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn 1941. 101 S. mit 28 Abb. Preis 7.50 RM.

Das jetzt vorliegende Heft 4 der von H. Ebert herausgegebenen Sammlung: „Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaften" wendet sich an einen besonders großen Leserkreis, stellt doch die Dichte eines Stoffes eine überaus grundlegende und charakteristische Größe dar, der in der gesamten Naturwissenschaft eine umfassende Bedeutung zukommt.

Das Büchlein von H. Harms vermittelt, nicht zuletzt durch eine große Zahl instruktiver Abbildungen, Tabellen und Zahlentafeln, einen ausgezeichneten Überblick, der besonders den praktischen Bedürfnissen angepaßt wurde. Der Abschnitt I bringt die notwendigen Definitionen und Angaben der bei den Messungen allgemein einzuhaltenden Bedingungen. Der Abschnitt II versetzt den Leser in die Lage, sich eine schnelle Übersicht aller bekannten Verfahren zu verschaffen und sich ein Urteil darüber zu bilden, welches Verfahren für die ihm gestellten Aufgaben am geeignetsten ist. Im Abschnitt III, der die eigentliche, genauere Beschreibung der einzelnen Meßverfahren enthält, werden die am häufigsten angewandten Verfahren (Dichtebestimmungen mit Pyknometer, Aräometer und hydrostatischer Waage) eingehend, dagegen Meßmethoden von speziellerem, wissenschaftlichem Interesse kürzer unter genauerer Angabe der Originalliteratur behandelt.

Das mit großer Umsicht abgefaßte Büchlein wird dem Praktiker der Wissenschaft und Technik wertvolle Dienste leisten. *G. Briegleb.*

B. Lange, Kolorimetrische Analyse, mit besonderer Berücksichtigung der lichtelektrischen Kolorimetrie. Berlin: Verlag Chemie G.m.b.H. 1941. Mit 76 Abb. und 21 Tabellen. Preis 14.— RM., geb. 15.— RM.

Es ist bisher zweifellos als ein erheblicher Mangel des deutschen chemischen Schrifttums empfunden worden, daß, abgesehen von der Darstellung einiger Spezialgebiete, keine ausführliche Zusammenstellung der kolorimetrischen analytischen Bestimmungsverfahren existierte, die sich in den letzten Jahren einer wachsenden Anwendung in wissenschaftlichen wie in technischen Laboratorien erfreuen. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß der Verfasser sich der mühsamen Aufgabe unterzogen hat, das weit verstreute und zum Teil recht unzugängliche Schrifttum auf diesem Gebiet zu sammeln und so dem Benutzer kolorimetrischer Analysenmethoden leicht zugänglich zu machen. Wenn es auch, worauf der Verfasser selbst hinweist, bei der Fülle des Stoffes nicht möglich war, die angegebenen Vorschriften sämtlich nachzuprüfen, so bedeutet doch allein schon die Literaturzusammenstellung eine beträchtliche Erleichterung der Arbeit für den Praktiker. Eine eingehende Kritik und Durcharbeitung der zahlreichen Vorschriften, deren Mannigfaltigkeit — so sind z. B. für die Eisenbestimmung 17, für die Kobaltbestimmung 11, für die Kupferbestimmung 23 Verfahren angegeben, ohne daß diese Angaben völlig erschöpfend wären — in vielen Fällen schon ein Hinweis auf die Unzulänglichkeit mancher dieser Verfahren ist, etwa im Sinne der „Organic Syntheses", muß der Zukunft vorbehalten bleiben.

Die Gliederung des Stoffes erfolgt in je einem Kapitel über Bestimmungsmethoden für anorganische und organische Stoffe, über die Anwendung kolorimetrischer Methoden in der physikalischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der p_H-Messung, über kolorimetrische Bestimmungen in Medizin und Biologie einschließlich der Methoden der Vitaminbestimmung und schließlich über einige Beispiele von Bestimmungsmethoden in der Nahrungsmittelchemie; insgesamt werden etwa 250 Verfahren beschrieben. Nicht ganz dem heutigen Stand der Entwicklung entsprechend sind die Ausführungen über die kolorimetrische p_H-Messung, insbesondere was unsere Kenntnisse über den so wichtigen „Salzfehler" angeht.

Der Untertitel des Buches „Mit besonderer Berücksichtigung der lichtelektrischen Kolorimetrie" bezieht sich im wesentlichen auf das einleitende Kapitel über die apparativen Grundlagen, wobei besonderer Wert auf die lichtelektrischen Methoden gelegt ist. Den hier entwickelten Ansichten vermag sich allerdings der Referent auf Grund seiner eigenen Erfahrungen nicht anzuschließen. Bei der außerordentlichen Fülle der in den letzten Jahren entwickelten lichtelektrischen Geräte vermißt man insbesondere eine den verschiedenen Meßprinzipien der Kolorimetrie und der Spektralphotometrie Rechnung tragende Kritik der Leistungsfähigkeit, des Anwendungsbereiches und der Fehlerquellen der verschiedenen Meßmethoden. Dem unerfahrenen Leser wird vielmehr der Eindruck vermittelt, daß allein die Anwendung lichtelektrischer Methoden genügt, um nicht nur eine bedeutende Steigerung in der Schnelligkeit der Bestimmungen, sondern auch in ihrer Genauigkeit zu erreichen, ohne daß mit genügendem Nachdruck auf die zahlreichen Fehlerquellen hingewiesen würde, welche durch die spezifischen Eigenschaften der Photozellen bedingt sind und welche die angestrebte und scheinbar erreichte Genauigkeit der Messung völlig illusorisch zu machen vermögen. Eine eingehendere Darstellung des Meßprinzips der verschiedenen Methoden und eine gründlichere Fehlerdiskussion wäre deshalb erwünscht gewesen, um dem Benutzer dieser Methoden ihre Auswahl zu erleichtern und ihn vor Enttäuschungen zu bewahren. *G. Kortüm.*

P. Nylén und N. Wigren, Einführung in die Stöchiometrie. Dresden: Theodor Steinkopff. 1941. 160 S. Preis brosch. 6.— RM.

Diese Neuerscheinung ist die Übersetzung der 3. schwedischen Auflage des betreffenden Buches in das Deutsche. Die erste schwedische Auflage erschien 1928 und wurde nach dem Vorwort der Verfasser „zusammengestellt, um dem Bedürfnis der Studenten der Universitäten und Technischen Hochschulen in Schweden nach einer rationellen Einführung in die Stöchiometrie entgegenzukommen, sowie um zugleich die knappe Anzahl instruktiver chemischer Rechenaufgaben zu vermehren".

In dem Buch werden folgende Gebiete und Aufgabenarten behandelt: Die Grundgesetze der Stöchiometrie, die Aufstellung chemischer Reaktionsformeln, die quantitative Bedeutung der chemischen Formel, die Berechnung der empirischen Formel einer chemischen Verbindung, die Berechnung der Gewichtsmengen bei chemischen Umsetzungen, die idealen Gasgesetze, das Volumen der Gase bei chemischen Umsetzungen, die Äquivalent- und Atomgewichte der Elemente, der Gehalt von Lösungen, die Maßanalyse, der osmotische Druck, die Dampfdruckerniedrigung, Siedepunkterhöhung, Gefrierpunkterniedrigung, die elektrolytische Dissoziation, die Elementaranalyse, die indirekte Analyse, die Gasanalyse, das Massenwirkungsgesetz, die Dissoziationskonstante und das Löslichkeitsprodukt, Elektrolyse und Thermochemie.

In allen Fällen ist der Hauptwert auf möglichst viele Rechenbeispiele gelegt. Am Schluß werden zu allen Rechenaufgaben noch die Antworten und Anweisungen gebracht. Alle Beispiele sind einfacher Art und behandeln Fälle aus dem Gebiet der „idealen" Theorien. So sind die realen Gase und die dazu gehörigen Gleichungen, wie die VAN DER WAALSsche Gleichung, nicht mitberücksichtigt. Bei den Elektrolyten findet man nur das Massenwirkungsgesetz und nicht die Behandlung der starken Elektrolyte. Auch die Hydrolyse ist nicht behandelt, usw.

Man staunt darüber, welch' große Menge an einfachen Aufgaben (424) zusammengestellt ist, um dem Studenten einfachste Grundbegriffe der Stöchiometrie geläufig zu machen. Dem Referenten scheint es, daß ein Student, der dieses ganze Büchlein wirklich durcharbeiten müßte, um Stöchiometrie zu erlernen, kaum die notwendigen geistigen Voraussetzungen zum Studium besitzt. Das Buch ist aber ausgezeichnet als Einführung in die Stöchiometrie für Laboranten.

Wenn sich die Verfasser entschließen könnten, in dem gegebenen verhältnismäßig großen Rahmen von 160 Seiten das Büchlein auch in Richtung komplizierterer Rechenbeispiele auszugestalten, wie z. B. in Richtung der oben erwähnten, bisher nicht berücksichtigten Gegenstände, und weiter Rechenbeispiele hinzuzufügen, welche der einfachen Reaktionskinetik, der Elektrochemie usw. entnommen sind, so würde man das Buch auch den Studierenden empfehlen können.

Die Ausstattung des Buches ist gut. Referent hat sich durch Stichproben davon überzeugt, daß das, was gebracht ist, stimmt. *R. Fricke.*

G. Schwarzenbach, Allgemeine und anorganische Chemie. Leipzig: Georg Thieme 1941. X, 313 S. Preis brosch. 7.50 RM., geb. 8.70 RM.

Der Leser, der dieses Buch zur Hand nimmt, wird mit Recht gespannt sein, wie der Autor die Aufgabe anfaßt, bei dem knappen Umfang die Grundzüge der allgemeinen und anorganischen Chemie zu entwickeln. Der Inhalt gliedert sich in einen allgemeinen Teil, in dem das statistische Bild der Materie, die Begriffe Gemisch und reiner Stoff, Stoffumwandlungen, Periodisches System, Valenzschema, chemische Reaktion, Elektrochemie, Ionengleichgewichte und Radioaktivität abgehandelt werden, sowie einen speziellen Teil, der die Beschreibung unpolarer und flüchtiger Stoffe, salzartiger Verbindungen, der Metalle und der diamantartigen Stoffe umfaßt. Der Berichterstatter hat nicht den Eindruck, daß das angestrebte Ziel des Buches erreicht worden ist, denn der spezielle Teil bringt ein viel zu knappes Tatsachenmaterial, und der allgemeine kehrt die quantitativen Zusammenhänge nicht genügend hervor, sondern begnügt sich bis auf die Angabe einiger Gleichungen weitgehend mit qualitativen Auseinandersetzungen.

Von einem Buch für Anfänger muß zum mindesten sachliche Richtigkeit gefordert werden. Dies ist aber fraglos der schwächste Punkt des ganzen Werkes. Wie es damit steht, mögen einige wahllos herausgegriffene Beispiele zeigen, die dem Referenten beim Durchblättern aufgefallen sind. So schmilzt Wasserstoff nicht bei −257·3°, sondern bei −259·2°, Natrium nicht bei 79·9°, sondern bei 97·5°, Krypton nicht bei −169°, sondern bei −157·2°, Xenon nicht bei −140°, sondern bei −111·8°, und flüssiges Helium erstarrt unter seinem eigenen Sättigungsdruck überhaupt nicht, sondern nur unter einem mindestens 25 Atm. betragenden Überdruck. Argon wurde keineswegs 1892 und die übrigen Edelgase „etwa 15 Jahre später" entdeckt. Die Edelgase sind bis auf die Emanation sämtlich Kinder des vergangenen Jahr-

hunderts, denn Argon wurde 1894, Helium 1895 und *Ne, Kr, Xe* 1898 aufgefunden. Es muß auch beim Anfänger Verwirrung hervorrufen, wenn er liest: „Das Radon, Niton oder die Emanation wird von vielen radioaktiven Substanzen abgegeben", da *Ra*-Emanation doch einzig und allein beim Zerfall von Radium entsteht. Was Ortho- und Parawasserstoff sind, läßt sich in vier Zeilen nicht sagen — daß sie sich „in der Drehrichtung der beiden Protonen des Moleküls" unterscheiden, genügt zur Kennzeichnung ihrer Eigenschaften kaum. Unerfindlich ist, wieso Schwefel „nur zu den bedingt flüchtigen Stoffen" gehört — man kann ihn doch ganz gut destillieren! Nach dem Verfasser verbindet sich weißer Phosphor mit den Halogenen stürmisch zu Tri- und Pentahalogeniden; ein Phosphorpentajodid existiert aber gar nicht, dagegen ist P_2J_4 darstellbar. Ferner erfährt der Leser, „beim Jod findet die Sublimation sogar bei Atmosphärendruck statt, d. h. das flüssige Jod wird erst bei Überdruck existenzfähig." Hier wird wohl Jod mit Kohlendioxyd verwechselt, bei dem diese Eigenschaften tatsächlich zutreffen. Jod schmilzt bei 113·5° C und siedet erst bei 184·4°.

Noch ein letztes — jeder Anfänger muß zum quantitativen Denken in den richtigen Größenordnungen erzogen werden, Zahlenangaben sind dazu unerläßlich. Dagegen sind Feststellungen wie . . . „Der Dimerisierungsvorgang (der *H*-Atome) ist rasch, aber nicht unendlich rasch." „. . . Der Bedarf der Stahlindustrie an Manganerzen . . . ist erstaunlich groß." — „Zu Beginn des 20. Jahrhunderts war der Verbrauch an Thor für die Beleuchtungsindustrie sehr groß" . . . völlig inhaltsleer und können weder Kenntnisse auf reaktionskinetischem Gebiet vermitteln noch Verständnis für wirtschaftspolitische Zusammenhänge wecken.

Clusius.

Neue Bücher.

Heisenberg, W., Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. Sechs Vorträge. 3. Aufl. Leipzig: Hirzel. 1942. VI, 95 S. Preis 3.50 RM.

Medicus, L., Maßanalyse. 12. Aufl. Bearbeitet von W. Poethke. Dresden: Steinkopff. 1942. XII, 228 S. mit 7 Abb. Preis 6.— RM.

Meyer, A. E. H. und E. O. Seitz, Ultraviolette Strahlen. Ihre Erzeugung, Messung und Anwendung in Medizin, Biologie und Technik. Berlin: W. de Gruyter 1942. XI, 308 S. mit 217 Abb. und 40 Tabellen. Preis geb. 20.— RM.

Poppinga, R., Verschleiß und Schmierung, insbesondere von Kolbenringen und Zylindern. Berlin: VDI-Verlag. IV, 183 S. mit 74 Abb. Preis 15.— RM (für VDI.-Mitglieder 13.50 RM.).

Ramdohr, P., Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. 12. Aufl. Stuttgart: Enke. 1942. XII, 659 S. mit 606 Abb. Preis 34.— RM., geb. 36.80 RM.

Rapatz, Die Edelstähle. 3. Aufl. Berlin: Springer. 1942. V, 482 S. mit 212 Abb. und 95 Zahlentafeln. Preis 21.60 RM., geb. 22.80 RM.

Remsen-Reihlen, Einleitung in das Studium der Chemie. 12. Aufl. Dresden: Th. Steinkopff. 1942. XVI, 330 S. mit 59 Abb. und 4 Tafeln. Preis geb. 10.— RM.

Scheminsky, Fe. und Fr., Elektrobiologie. Haag: Junk. 1941. 189 S. mit 84 Abb. Preis 16.— RM. (Sonderdruck aus Tabulae Biologicae, Bd. XIX).

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.